

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88112290.7

31 Int. Cl. 4: **C07D 231/44 , C07D 231/18 ,
A01N 43/56**

22 Anmeldetag: 29.07.88

30 Priorität: 10.08.87 DE 3726529

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.02.89 Patentblatt 89/07

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

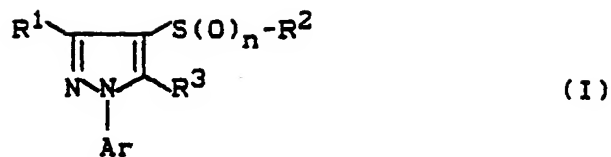
71 Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Gehring, Reinhold, Dr.
Dasnöckel 49
D-5600 Wuppertal 11(DE)
Erfinder: Jensen-Korte, Uta, Dr.
Gelbelstrasse 9
D-4000 Düsseldorf 1(DE)
Erfinder: Schallner, Otto, Dr.
Noldeweg 22
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: Stetter, Jörg, Dr.
Gellertweg 4
D-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: Wroblowsky, Heinz-Jürgen, Dr.
Gladbacher Strasse 34
D-4018 Langenfeld(DE)
Erfinder: Marhold, Albrecht, Dr.
Carl-Duisberg-Strasse 329
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Becker, Benedikt, Dr.
Metzkausener Strasse 14
D-4020 Mettmann(DE)
Erfinder: Behrenz, Wolfgang, Dr.
Untergründemich 14
D-5063 Overath(DE)
Erfinder: Homeyer, Bernhard, Dr.
Obere Strasse 28
D-5090 Leverkusen 3(DE)
Erfinder: Stendel, Wilhelm, Dr.
In den Birken 55
D-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: Andrews, Dr.
Gellertweg 2
D-5600 Wuppertal 1(DE)

EP 0 303 118 A2

54 1-Arylpyrazole.

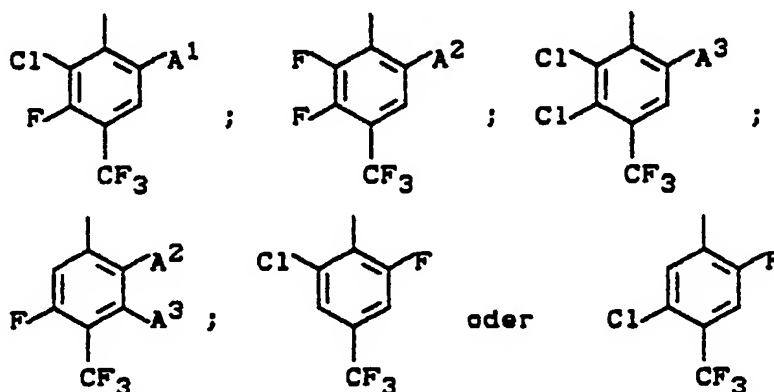
57 Es werden neue 1-Arylpyrazole der Formel (I)



bereitgestellt, in welcher
 R^1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,
 R^2 für Alkyl oder Halogenalkyl steht,
 R^3 für Wasserstoff, Halogen,
 oder für einen Rest



steht,
 wobei
 R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl stehen,
 Ar für einen der Reste



steht, wobei
 A^1 für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,
 A^2 für Fluor oder Chlor steht und
 A^3 für Wasserstoff oder Fluor steht und
 n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,
 mit Ausnahme der Verbindung 5-Amino-1-(2,5-difluor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-dichlorfluormethylthio-pyrazol.

Die neuen Verbindungen der Formel (I) zeigen eine ausgezeichnete Wirksamkeit gegenüber Insekten und/oder Nematoden und können als Wirkstoff in Schädlingsbekämpfungsmitteln eingesetzt werden.

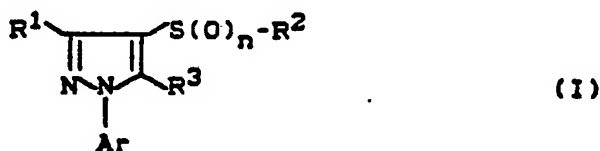
1-Arylpyrazole

Die Erfindung betrifft neue 1-Arylpyrazole, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte 1-Arylpyrazole, wie beispielsweise das 5-Methylamino-4-trifluormethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol oder das 5-Methylamino-4-dichlorfluormethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluorphenyl)-pyrazol insektizide Eigenschaften besitzen (vergl. EP 201 852).

Die Wirksamkeit dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandsmengen und -konzentrationen nicht in allen Anwendungsbereichen völlig zufriedenstellend.

Es wurden neue 1-Arylpyrazole der allgemeinen Formel (I),



in welcher

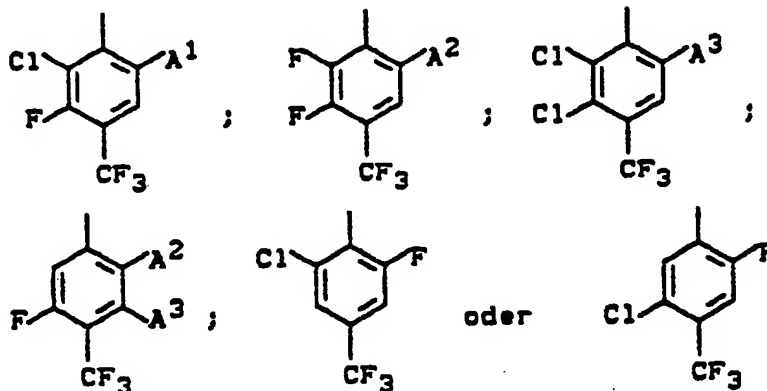
- 20 R^1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,
 R^2 für Alkyl oder Halogenalkyl steht,
 R^3 für Wasserstoff, Halogen, oder für einen Rest



steht,

30 wobei

R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl stehen,
 Ar für einen der Reste



steht, wobei

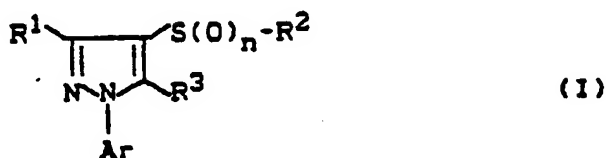
- 50 A^1 für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,
 A^2 für Fluor oder Chlor steht und
 A^3 für Wasserstoff oder Fluor steht und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

wobei jedoch die Verbindung 5-Amino-1-(2,5-difluor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-dichlorfluormethylthio-pyrazol

ausgenommen ist,
gefunden.

W it rhin wurd g funden, daß man di neuen 1-Arylpyrazole d r allgem inen Form I (I),



in welcher

R¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R² für Alkyl oder Halogenalkyl steht,

15 R³ für Wasserstoff, Halogen,
oder für einen Rest

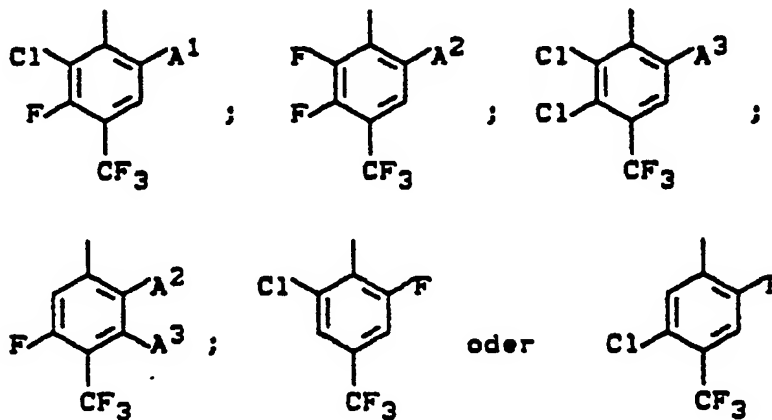


steht,

25 wobei

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl stehen,

Ar für einen der Reste



45 steht, wobei

A¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

A² für Fluor oder Chlor steht und

A³ für Wasserstoff oder Fluor steht und

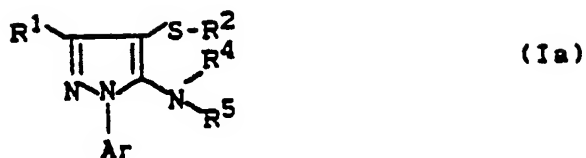
n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

50 wobei jedoch die Verbindung 5-Amino-1-(2,5-difluor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-dichlorfluormethylthio-pyrazol
ausgenommen ist,

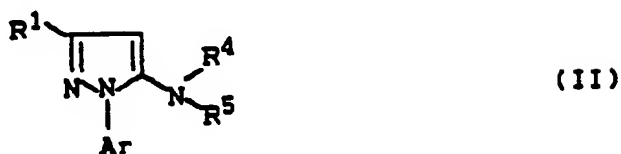
nach einem der im Folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

(a) Man erhält 1-Arylpyrazole der Formel (Ia),

55



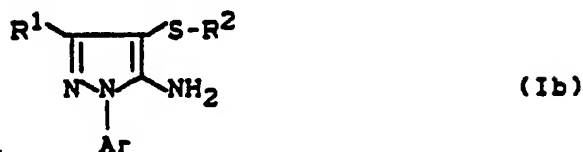
in welcher
 R¹, R², R⁴, R⁵ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 10 wenn man 4-unsubstituierte 1-Arylpyrazole der Formel (II),



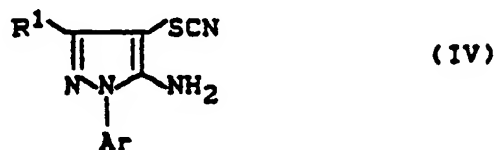
in welcher
 20 R¹, R⁴, R⁵ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Sulfenylhalogeniden der Formel (III),



25 in welcher
 Hal¹ für Halogen steht und
 R² die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
 hilfsmittels umsetzt;
 30 (b) man erhält 1-Arylpyrazole der Formel (Ib),

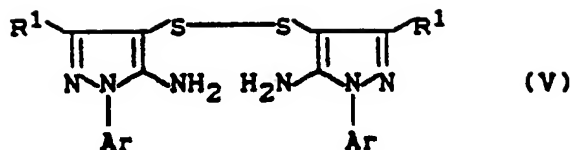


in welcher
 40 R¹, R² und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 alternativ auch, wenn man
 (α) Thiocyanate der Formel (IV),



50 in welcher
 R¹ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 oder
 (β) Disulfide der Formel (V),

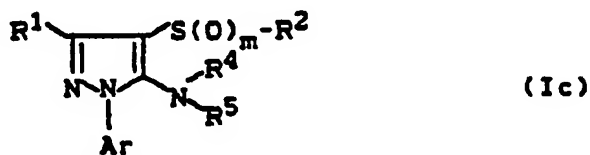
55



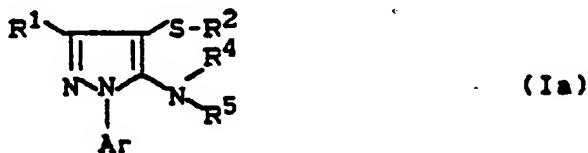
in welcher
 R^1 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Halogeniden der Formel (VI),



in welcher
 Hal^2 für Halogen steht und
 R^2 die oben angegebene Bedeutung hat,
 in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
 und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;
 (c) man erhält 1-Arylpyrazole der Formel (Ic),

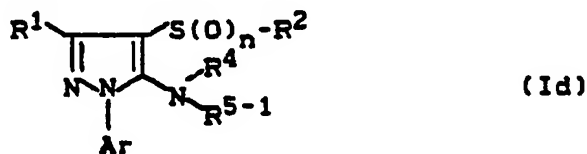


in welcher
 R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben und
 m für eine Zahl 1 oder 2 steht,
 wenn man 1-Arylpyrazole der Formel (Ia),

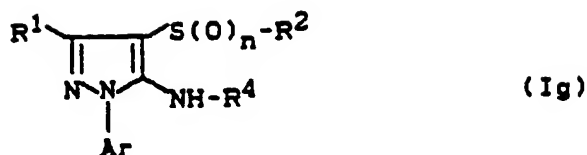


in welcher
 R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit einem geeigneten Oxidationsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gege-
 benenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten
 Katalysators, umsetzt;

(d) man erhält 1-Arylpyrazole der Formel (Id),



in welcher
 R^1 , R^2 , R^4 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben und
 R^5-1 für Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl steht,
 wenn man 1-Arylpyrazole der Formel (Ig),



5

in welcher
 R¹, R², R⁴, Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Alkylierungsmitteln der Formel (VII),

10

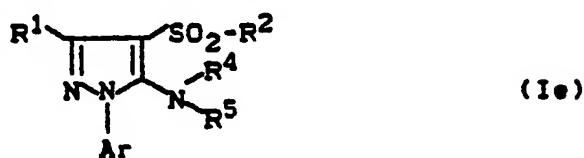


in welcher
 R⁵ für Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl steht und
 E für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
 hilfsmittels umgesetzt;

15

(e) man erhält 1-Arylpyrazole der Formel (Ie),

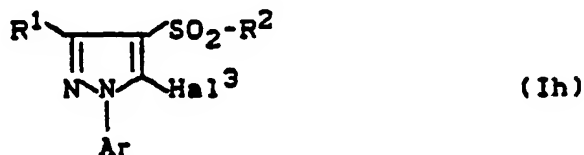
20



25

in welcher
 R¹, R², R⁴, R⁵ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man 1-Arylpyrazole der Formel (Ih),

30



35

in welcher
 Hal³ für Halogen steht und
 R¹, R² und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Aminen der Formel (VIII),

40

45

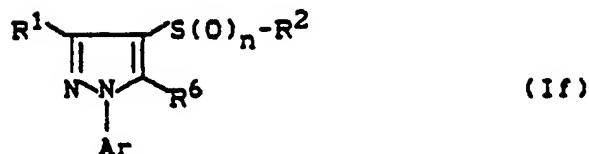


in welcher
 R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
 hilfsmittels umgesetzt;

50

(f) man erhält 1-Arylpyrazole der Formel (If),

55

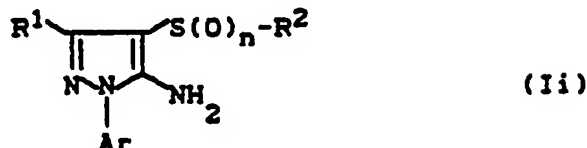


in welcher

R^1 , R^2 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben und

R^6 für Wasserstoff oder Halogen steht,

wenn man 1-Arylpyrazole der Formel (li),



in welcher

R^1 , R^2 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem anorganischen oder organischen Nitrit, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Halogenwasserstoffsäure sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen 1-Arylpyrazole der allgemeinen Formel (I) eine gute insektizide Wirksamkeit besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 1-Arylpyrazole der allgemeinen Formel (I) eine erheblich bessere insektizide Wirksamkeit als die aus dem Stand der Technik bekannten 1-Arylpyrazole, wie beispielsweise das 5-Methylamino-4-trifluormethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol oder das 5-Methylamino-4-dichlorfluormethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol welches chemisch und wirkungsmäßig naheliegende Verbindungen sind.

Die erfindungsgemäßen 1-Arylpyrazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R^1 für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

R^2 für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht,

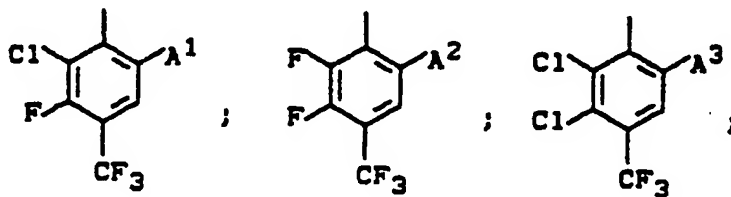
R^3 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder für einen Rest

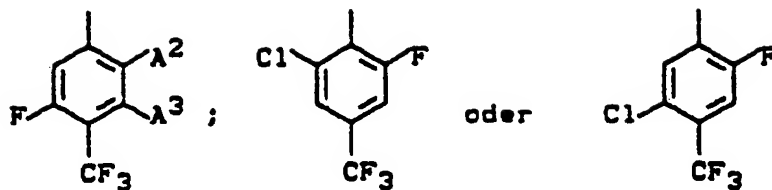


steht, wobei

R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen stehen,

Ar für einen der Reste





steht, wobei

10 A¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

A² für Fluor oder Chlor steht und

A³ für Wasserstoff oder Fluor steht und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

15 wobei jedoch die Verbindung 5-Amino-1-(2,5-difluor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-dichlorfluormethylthio-pyrazol
ausgenommen ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R¹ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R² für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Chlormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl,

20 Fluordichlormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Pentachlorethyl, Fluortetrachlorethyl, Difluortrichlorethyl,

Trifluordichlorethyl, Tetrafluorchlorethyl, Heptafluorpropyl, Chlorethyl, Bromethyl, Chlorpropyl oder Brompropyl

steht,

R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom oder für einen Rest



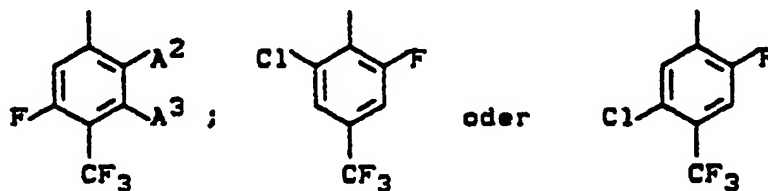
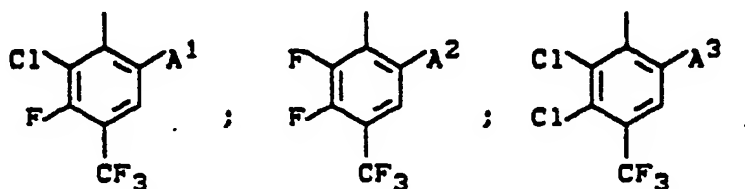
30 steht,

wobei

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,

Allyl, n- oder i-Butenyl, Propargyl sowie n- oder i-Butinyl stehen,

Ar für einen der Reste



steht, wobei

A¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

A² für Fluor oder Chlor steht und

55 A³ für Wasserstoff oder Fluor steht und

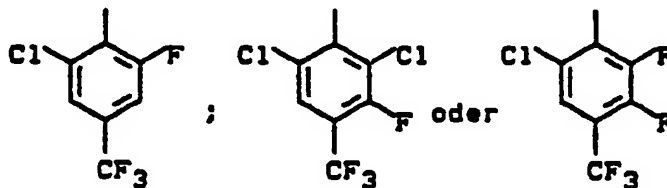
n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

wobei jedoch die Verbindung 5-Amino-1-(2,5-difluor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-dichlorfluormethylthio-pyrazol
ausgenommen ist.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welcher
 R^1 für Wasserstoff oder Methyl steht,
 R^2 für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Dichlorfluormethyl oder Difluorchlormethyl steht,
 R^3 für Wasserstoff, Chlor, Brom oder für einen Rest

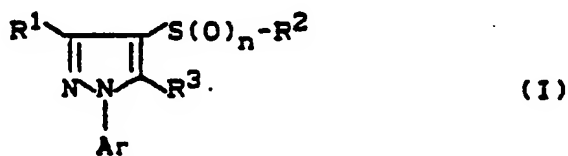


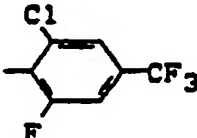
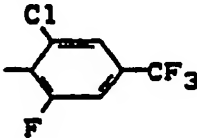
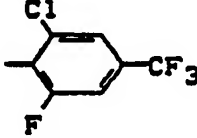
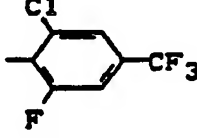
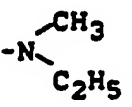
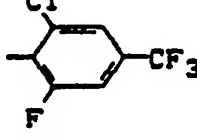
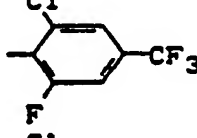
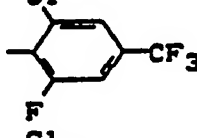
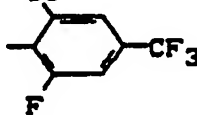
steht,
 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s-Butyl, Allyl, n- oder i-Butenyl, Propargyl sowie n- oder i-Butinyl stehen,
 Ar für einen der Reste

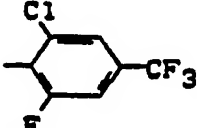
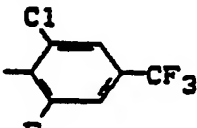
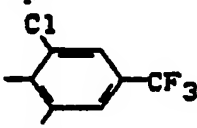
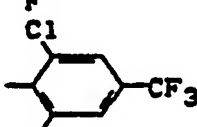
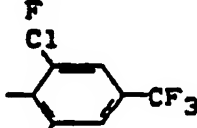
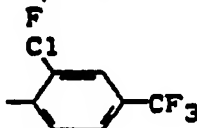
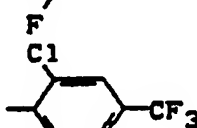
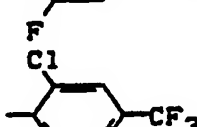
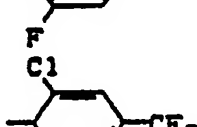


steht und n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

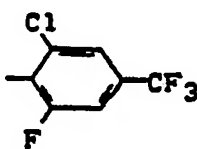
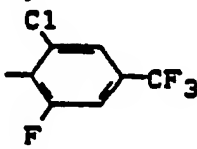
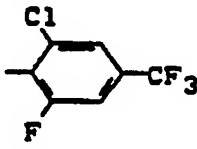
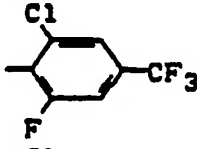
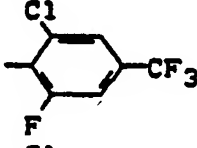
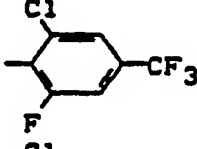
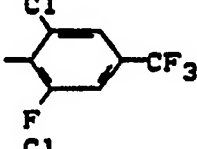
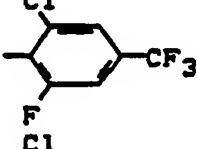
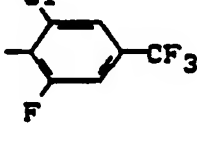
Im einzelnen seien außer den bei der Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden 1-Arylpyrazole der allgemeinen Formel (I) genannt:

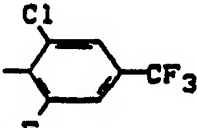
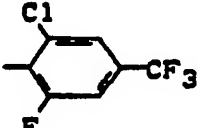
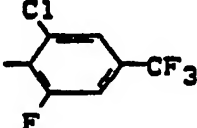
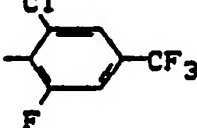
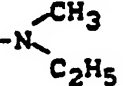
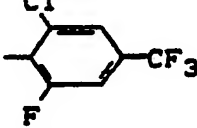
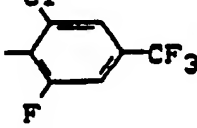
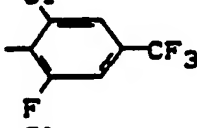
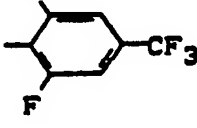


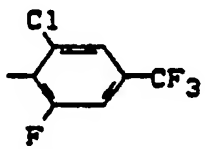
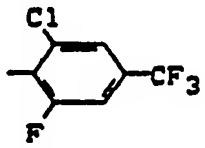
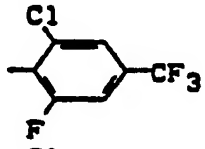
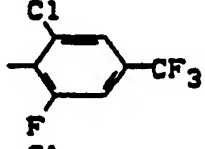
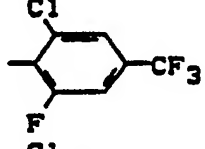
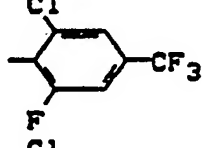
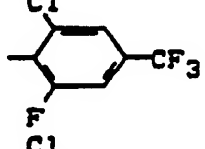
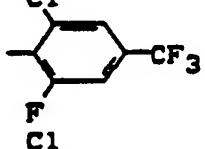
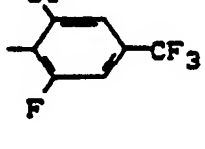
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CF ₃	-NH-C ₂ H ₅		0
10	H	CF ₃	-NH-CH ₃		0
15	H	CF ₃	-N(CH ₃) ₂		0
20	H	CF ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		0
25	H	CF ₃			0
30	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		0
35	H	CF ₃	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		0
40	H	CF ₃	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		0

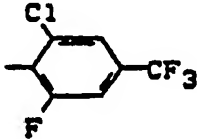
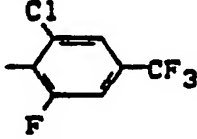
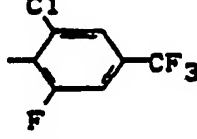
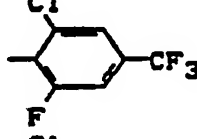
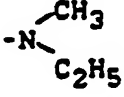
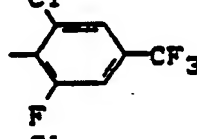
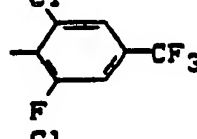
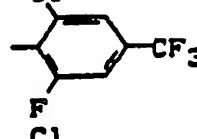
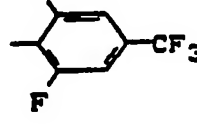
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡CH		0
10	H	CF ₃	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		0
15	H	CF ₃	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		0
20	H	CF ₃	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		0
25	H	CF ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂		0
30	H	CF ₃	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		0
35	H	CF ₃	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		0
40	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		0
45	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		0

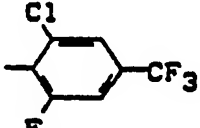
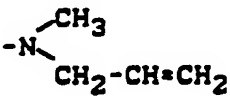
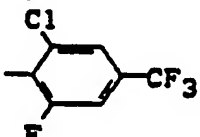
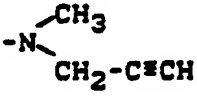
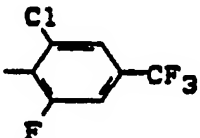
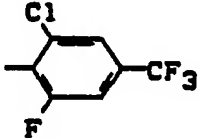
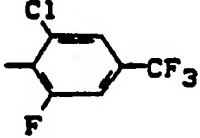
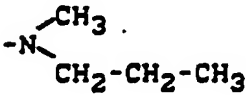
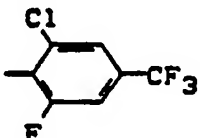
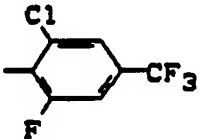
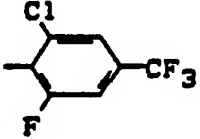
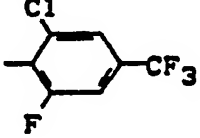
R ¹	R ²	R ³	Ar	n
H	CClF ₂	-NH-C ₂ H ₅		0
H	CClF ₂	-NH-CH ₃		0
H	CClF ₂	-N(CH ₃) ₂		0
H	CClF ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂		0
H	CClF ₂			0
H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		0
H	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		0
H	CClF ₂	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		0

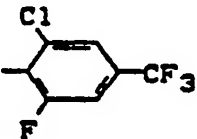
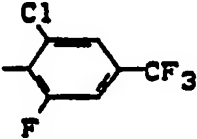
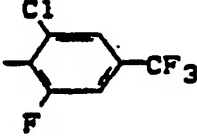
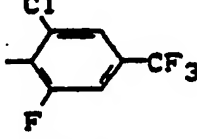
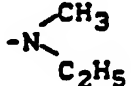
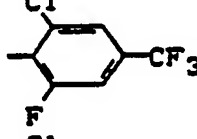
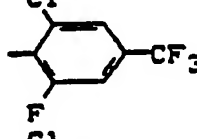
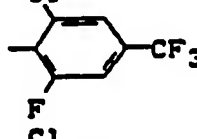
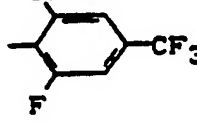
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡CH		0
10	H	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		0
15	H	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		0
20	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		0
25	H	CClF ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂		0
30	H	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		0
35	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		0
40	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		0
45	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		0

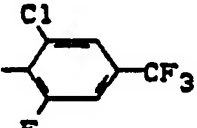
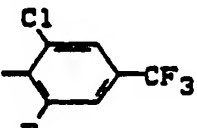
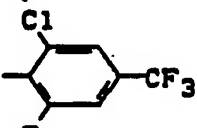
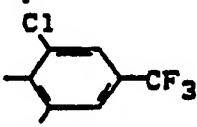
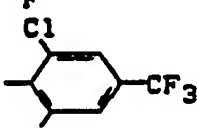
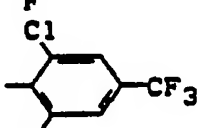
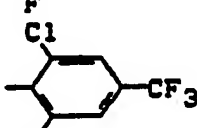
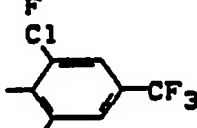
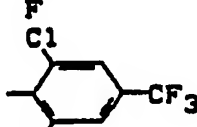
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CCl ₂ F	-NH-C ₂ H ₅		0
10					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₃		0
15					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃) ₂		0
20					
	H	CCl ₂ F	-N(C ₂ H ₅) ₂		0
25					
	H	CCl ₂ F			0
30					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		0
35					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		0
40					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		0
45					
50					
55					

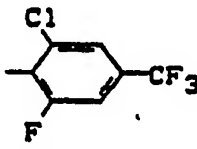
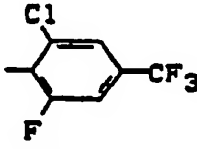
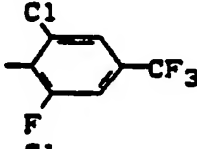
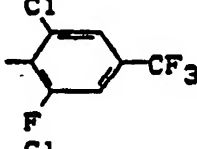
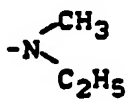
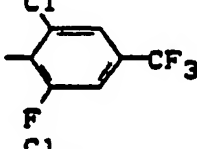
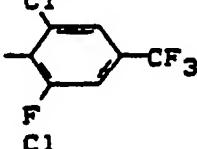
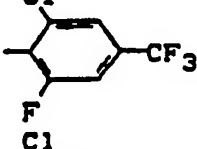
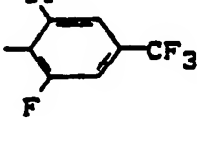
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡CH		0
10	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		0
15	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		0
20	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		0
25	H	CCl ₂ F	-NH-CH(CH ₃) ₂		0
30	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		0
35	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		0
40	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		0
45	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		0

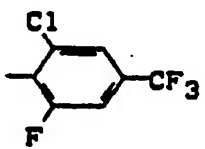
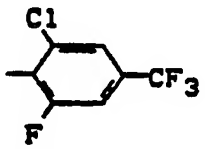
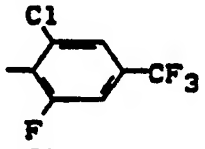
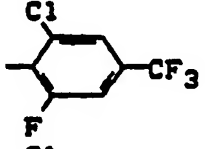
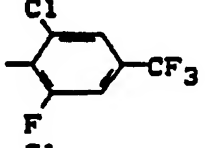
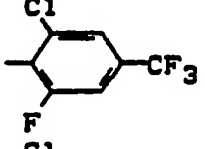
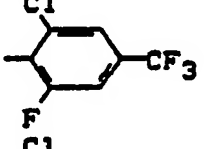
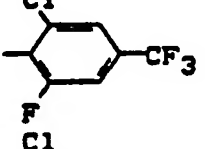
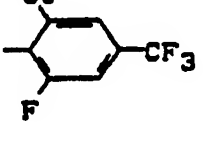
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	CH ₃	CF ₃	-NH-C ₂ H ₅		0
10					
	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₃		0
15					
	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₃) ₂		0
20					
	CH ₃	CF ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		0
25					
	CH ₃	CF ₃			0
30					
	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		0
35					
	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		0
40					
	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		0
45					
50					
55					

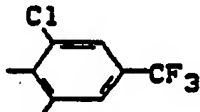
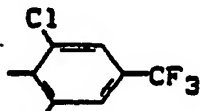
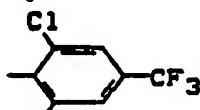
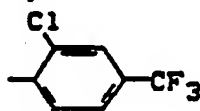
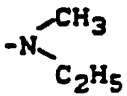
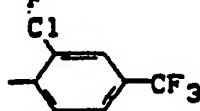
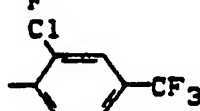
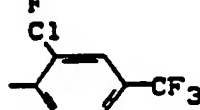
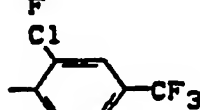
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡CH		0
10	CH ₃	CF ₃			0
15	CH ₃	CF ₃			0
20	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		0
25	CH ₃	CF ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂		0
30	CH ₃	CF ₃			0
35	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		0
40	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		0
45	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		0

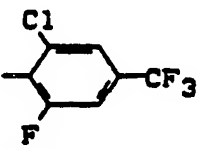
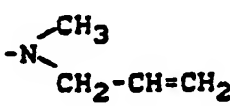
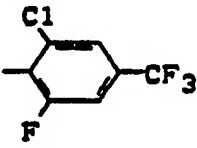
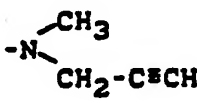
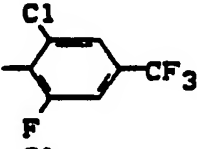
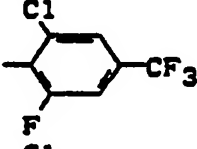
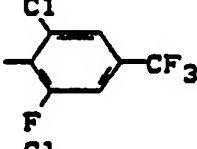
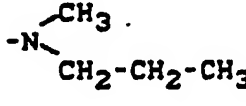
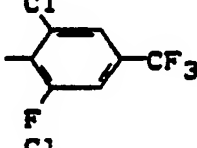
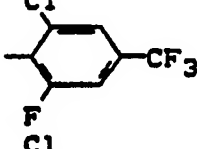
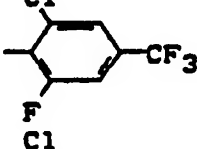
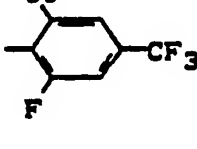
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	CH ₃	CClF ₂	-NH-C ₂ H ₅		0
10	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₃		0
15	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃) ₂		0
20	CH ₃	CClF ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂		0
25	CH ₃	CClF ₂			0
30	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		0
35	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		0
40	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		0
45					
50					
55					

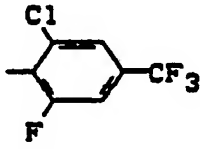
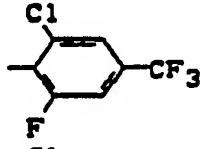
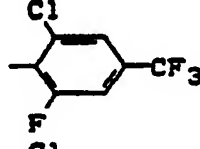
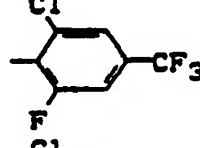
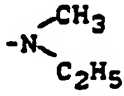
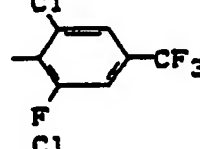
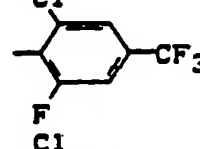
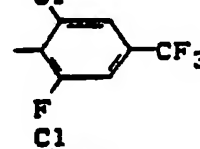
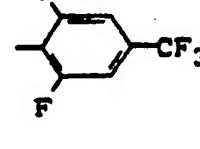
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡CH		0
10	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		0
15	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		0
20	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		0
25	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂		0
30	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		0
35	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		0
40	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		0
45	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		0

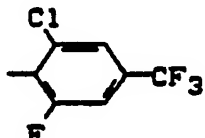
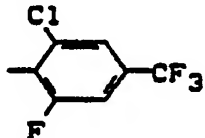
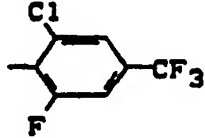
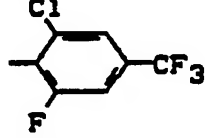
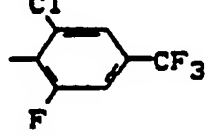
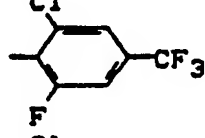
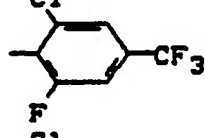
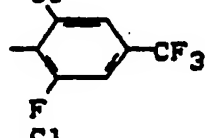
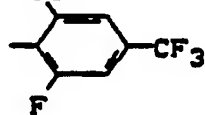
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-C ₂ H ₅		0
10	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₃		0
15	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃) ₂		0
20	CH ₃	CCl ₂ F	-N(C ₂ H ₅) ₂		0
25	CH ₃	CCl ₂ F			0
30	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		0
35	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		0
40	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		0

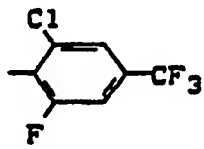
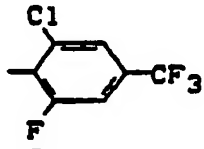
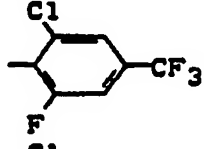
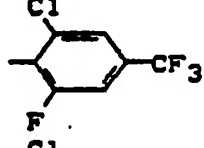
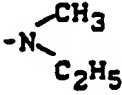
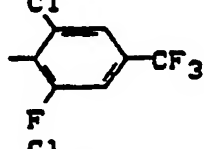
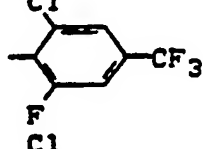
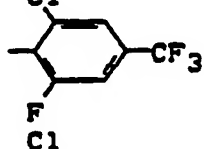
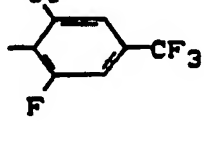
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡CH		0
10	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		0
15	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		0
20	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		0
25	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH(CH ₃) ₂		0
30	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		0
35	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		0
40	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		0
45	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		0

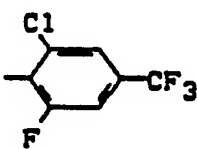
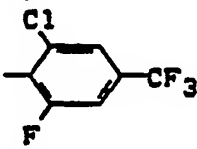
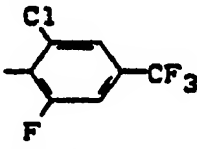
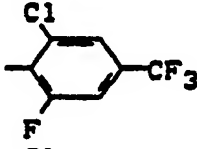
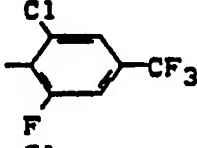
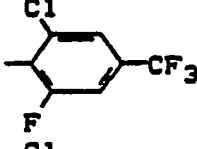
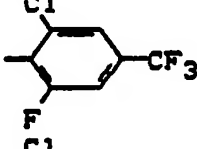
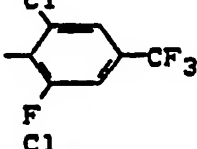
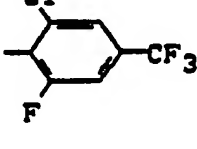
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CF ₃	-NH-C ₂ H ₅		1
10					
	H	CF ₃	-NH-CH ₃		1
15					
	H	CF ₃	-N(CH ₃) ₂		1
20					
	H	CF ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		1
25					
	H	CF ₃			1
30					
	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		1
35					
	H	CF ₃	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		1
40					
	H	CF ₃	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		1
45					
50					
55					

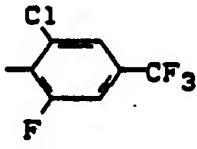
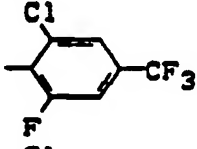
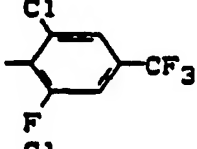
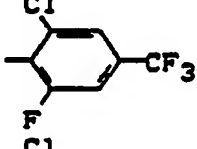
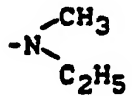
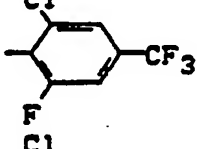
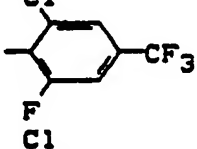
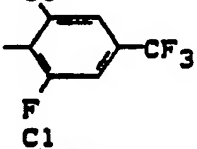
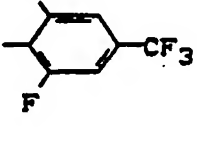
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡CH		1
10	H	CF ₃			1
15	H	CF ₃			1
20	H	CF ₃	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		1
25	H	CF ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂		1
30	H	CF ₃			1
35	H	CF ₃	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		1
40	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		1
45	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		1

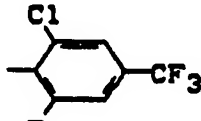
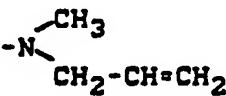
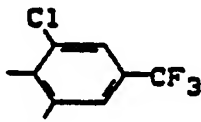
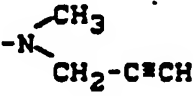
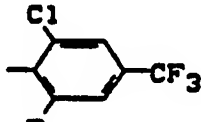
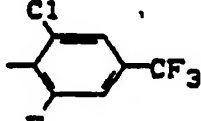
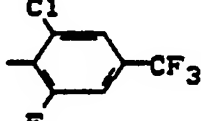
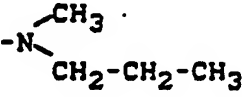
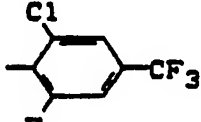
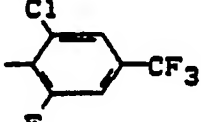
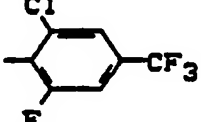
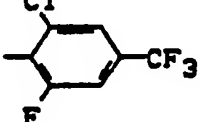
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CClF ₂	-NH-C ₂ H ₅		1
10					
	H	CClF ₂	-NH-CH ₃		1
15					
	H	CClF ₂	-N(CH ₃) ₂		1
20					
	H	CClF ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂		1
25					
	H	CClF ₂			1
30					
	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		1
35					
	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		1
40					
	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		1

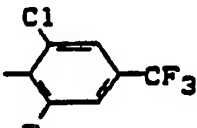
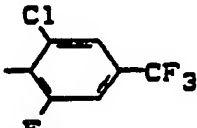
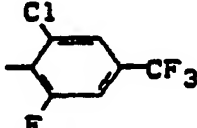
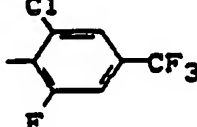
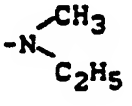
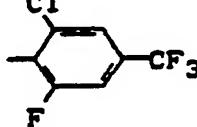
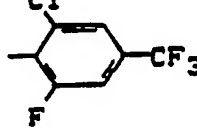
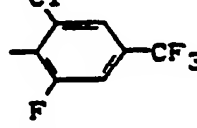
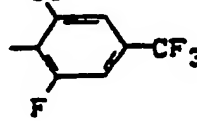
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡CH		1
10	H	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		1
15	H	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		1
20	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		1
25	H	CClF ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂		1
30	H	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		1
35	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		1
40	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		1
45	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		1

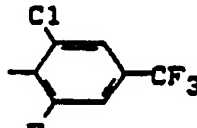
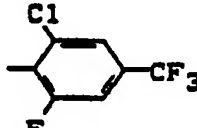
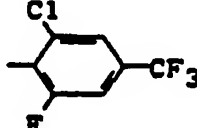
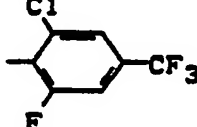
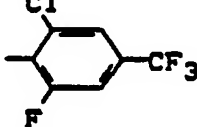
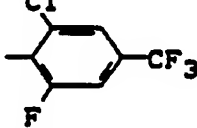
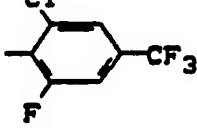
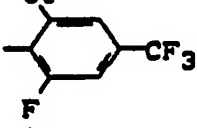
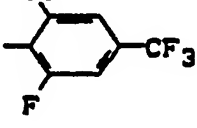
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CCl ₂ F	-NH-C ₂ H ₅		1
10					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₃		1
15					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃) ₂		1
20					
	H	CCl ₂ F	-N(C ₂ H ₅) ₂		1
25					
	H	CCl ₂ F			1
30					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		1
35					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		1
40					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		1
45					
50					
55					

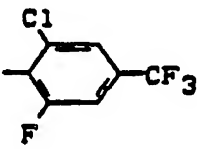
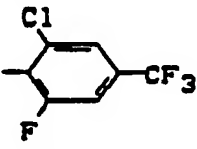
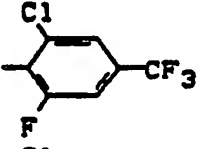
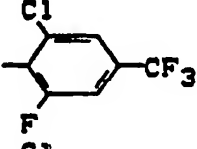
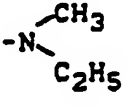
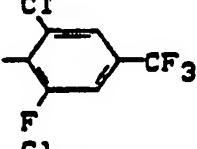
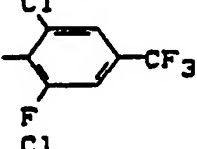
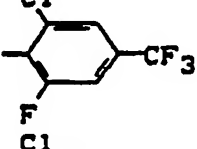
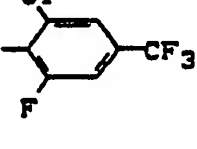
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡CH		1
10	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		1
15	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		1
20	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		1
25	H	CCl ₂ F	-NH-CH(CH ₃) ₂		1
30	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		1
35	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		1
40	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		1
45	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		1

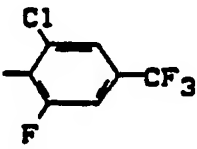
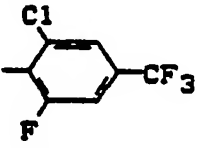
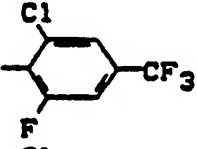
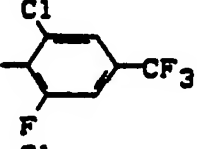
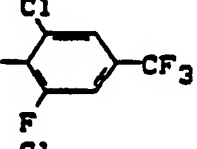
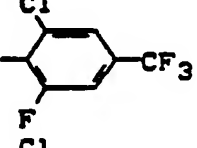
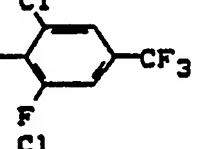
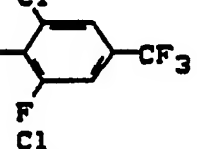
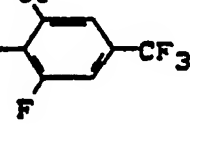
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	CH ₃	CF ₃	-NH-C ₂ H ₅		1
10	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₃		1
15	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₃) ₂		1
20	CH ₃	CF ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		1
25	CH ₃	CF ₃			1
30	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		1
35	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		1
40	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		1
45					
50					
55					

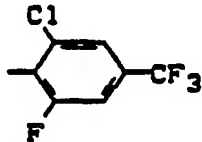
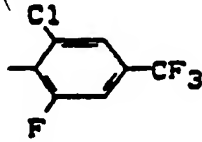
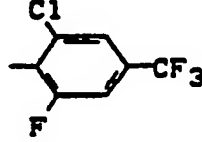
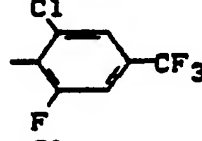
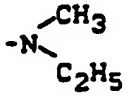
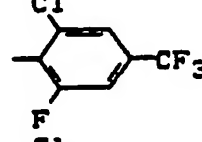
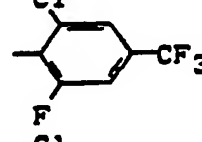
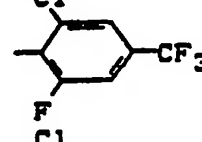
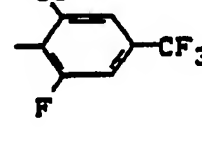
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡CH		1
10	CH ₃	CF ₃			1
15	CH ₃	CF ₃			1
20	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		1
25	CH ₃	CF ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂		1
30	CH ₃	CF ₃			1
35	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		1
40	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		1
45	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		1

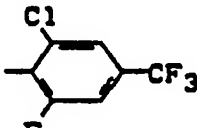
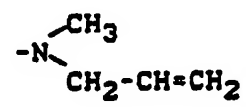
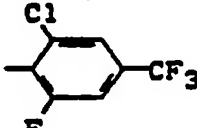
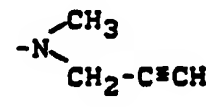
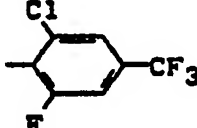
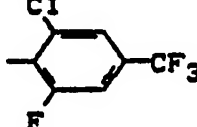
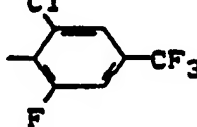
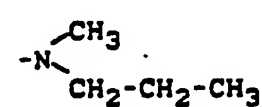
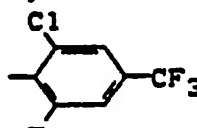
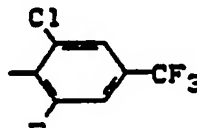
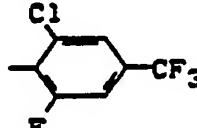
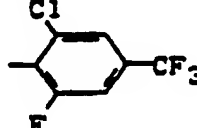
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	CH ₃	CClF ₂	-NH-C ₂ H ₅		1
10					
	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₃		1
15					
	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃) ₂		1
20					
	CH ₃	CClF ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂		1
25					
	CH ₃	CClF ₂			1
30					
	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		1
35					
	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		1
40					
	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		1
45					
50					
55					

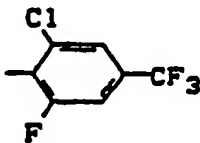
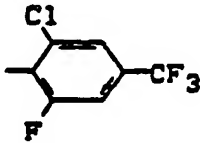
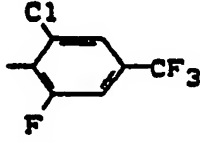
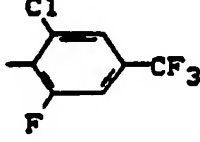
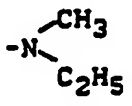
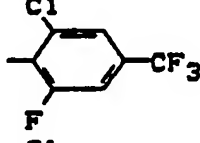
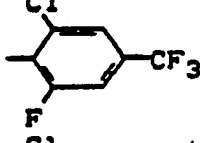
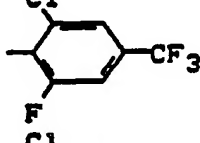
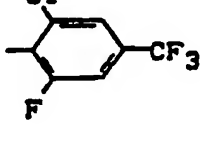
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡CH		1
10	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		1
15	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		1
20	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		1
25	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂		1
30	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		1
35	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		1
40	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		1
45	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		1

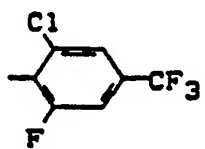
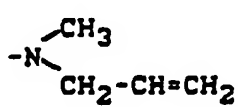
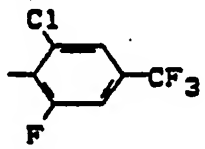
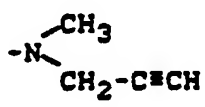
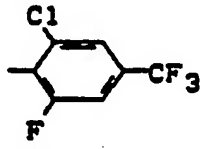
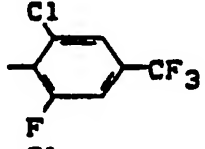
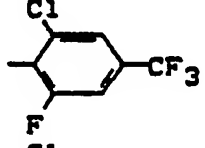
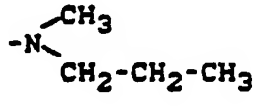
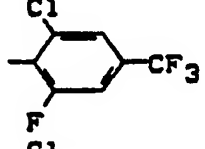
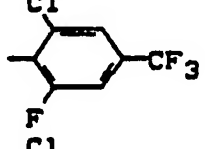
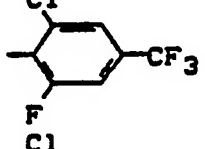
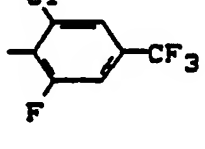
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-C ₂ H ₅		1
10					
	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₃		1
15					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃) ₂		1
20					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(C ₂ H ₅) ₂		1
25					
	CH ₃	CCl ₂ F			1
30					
	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		1
35					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		1
40					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		1
45					
50					
55					

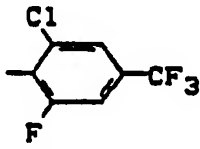
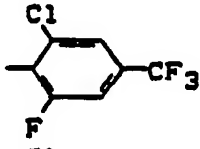
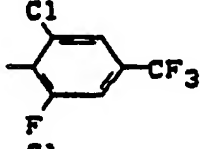
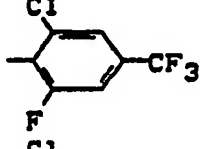
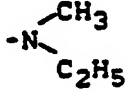
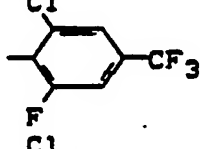
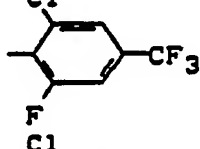
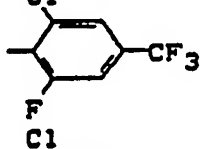
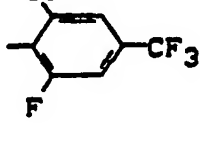
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡CH		1
10	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		1
15	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		1
20	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		1
25	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH(CH ₃) ₂		1
30	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		1
35	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		1
40	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		1
45	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		1

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CF ₃	-NH-C ₂ H ₅		2
10	H	CF ₃	-NH-CH ₃		2
15	H	CF ₃	-N(CH ₃) ₂		2
20	H	CF ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		2
25	H	CF ₃			2
30	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		2
35	H	CF ₃	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		2
40	H	CF ₃	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		2

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡CH		2
10	H	CF ₃			2
15	H	CF ₃			2
20	H	CF ₃	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		2
25	H	CF ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂		2
30	H	CF ₃			2
35	H	CF ₃	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		2
40	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		2
45	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		2

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CClF ₂	-NH-C ₂ H ₅		2
10	H	CClF ₂	-NH-CH ₃		2
15	H	CClF ₂	-N(CH ₃) ₂		2
20	H	CClF ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂		2
25	H	CClF ₂			2
30	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		2
35	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		2
40	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		2

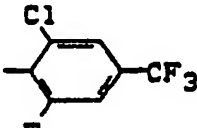
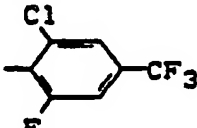
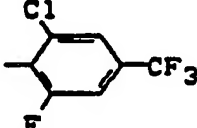
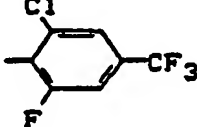
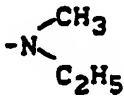
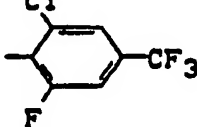
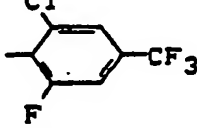
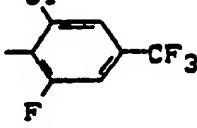
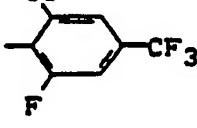
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡CH		2
10	H	CClF ₂			2
15	H	CClF ₂			2
20	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		2
25	H	CClF ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂		2
30	H	CClF ₂			2
35	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		2
40	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		2
45	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		2

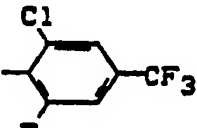
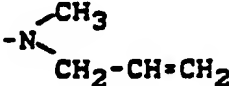
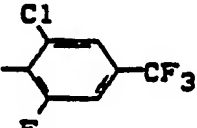
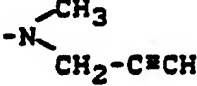
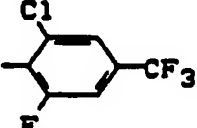
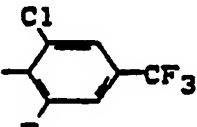
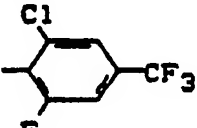
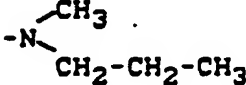
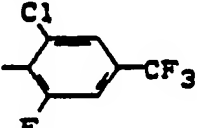
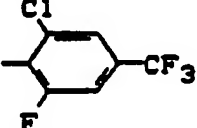
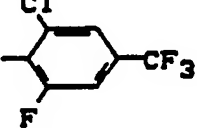
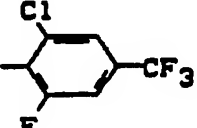
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CCl ₂ F	-NH-C ₂ H ₅		2
10	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₃		2
15	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃) ₂		2
20	H	CCl ₂ F	-N(C ₂ H ₅) ₂		2
25	H	CCl ₂ F			2
30	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		2
35	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		2
40	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		2

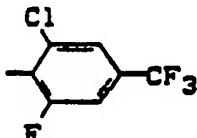
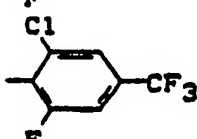
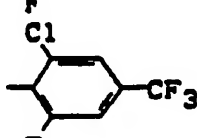
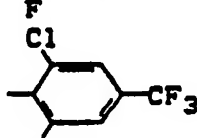
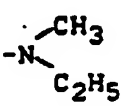
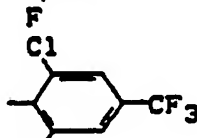
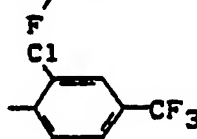
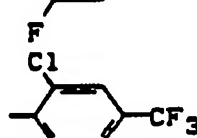
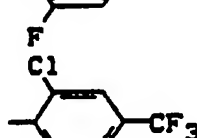
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡CH		2
10	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		2
15	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		2
20	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		2
25	H	CCl ₂ F	-NH-CH(CH ₃) ₂		2
30	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		2
35	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		2
40	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		2
45	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		2

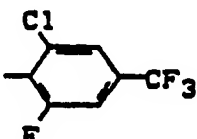
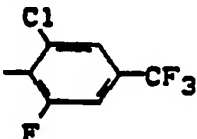
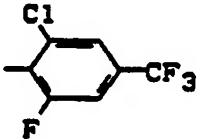
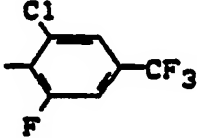
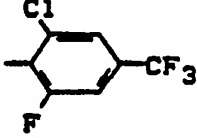
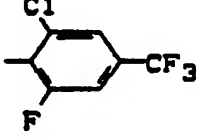
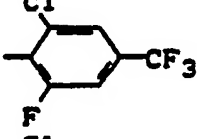
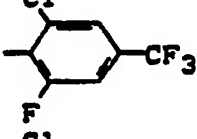
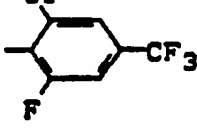
50

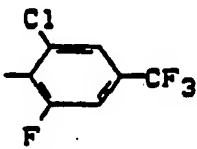
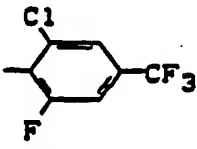
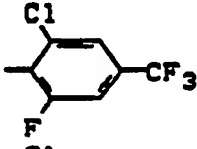
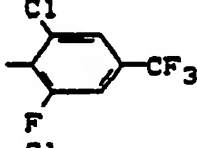
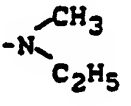
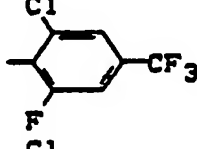
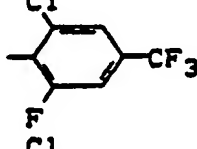
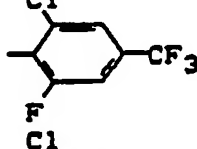
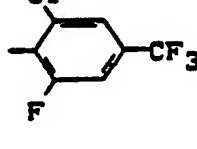
55

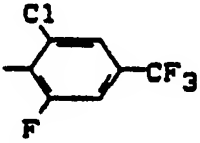
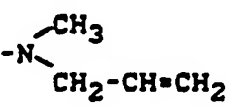
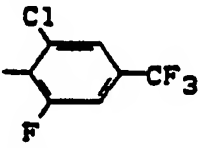
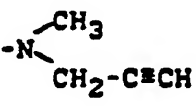
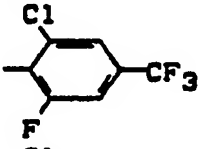
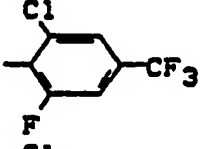
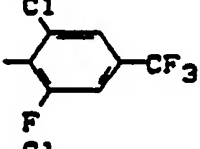
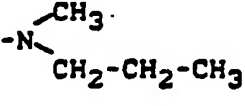
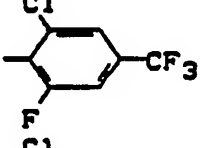
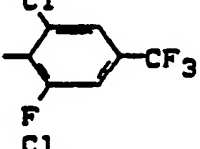
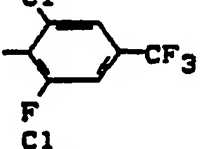
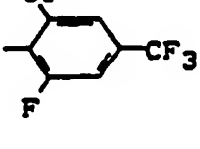
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	CH ₃	CF ₃	-NH-C ₂ H ₅		2
10	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₃		2
15	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₃) ₂		2
20	CH ₃	CF ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		2
25	CH ₃	CF ₃			2
30	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		2
35	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		2
40	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		2
45					
50					
55					

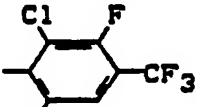
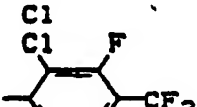
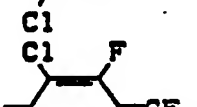
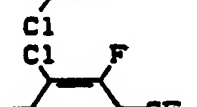
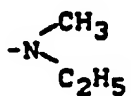
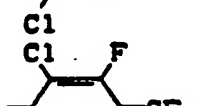
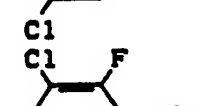
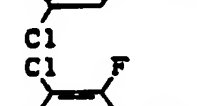
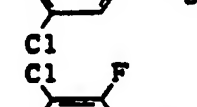
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡CH		2
10	CH ₃	CF ₃			2
15	CH ₃	CF ₃			2
20	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		2
25	CH ₃	CF ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂		2
30	CH ₃	CF ₃			2
35	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		2
40	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		2
45	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		2

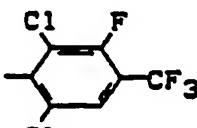
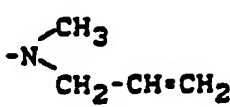
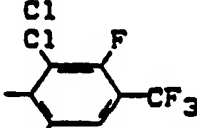
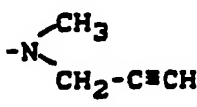
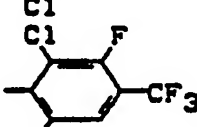
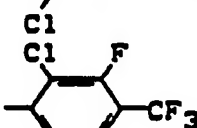
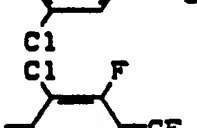
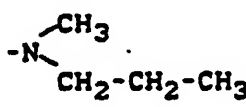
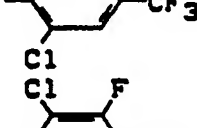
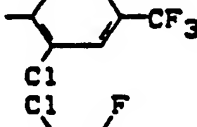
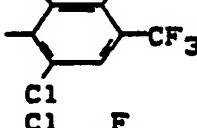
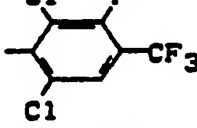
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	CH ₃	CClF ₂	-NH-C ₂ H ₅		2
10					
	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₃		2
15					
	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃) ₂		2
20					
	CH ₃	CClF ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂		2
25					
	CH ₃	CClF ₂			2
30					
	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		2
35					
	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		2
40					
	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		2
45					
50					
55					

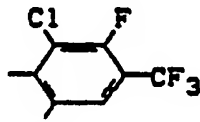
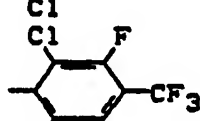
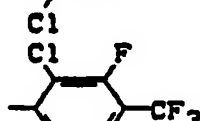
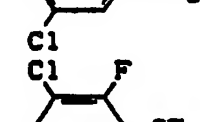
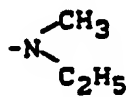
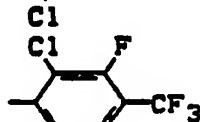
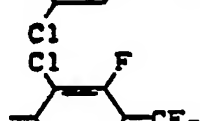
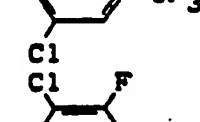
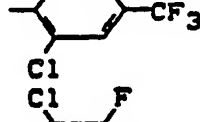
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡CH		2
10	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		2
15	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		2
20	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		2
25	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂		2
30	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		2
35	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		2
40	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		2
45	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		2

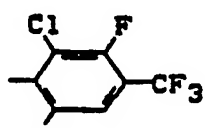
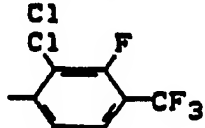
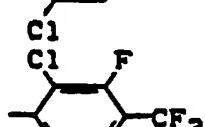
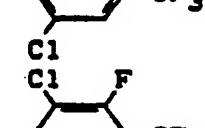
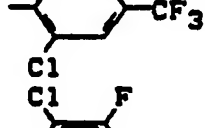
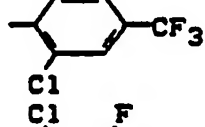
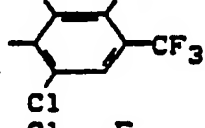
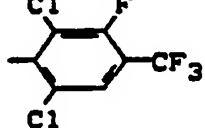
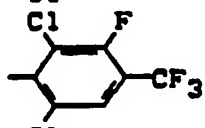
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-C ₂ H ₅		2
10					
	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₃		2
15					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃) ₂		2
20					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(C ₂ H ₅) ₂		2
25					
	CH ₃	CCl ₂ F			2
30					
	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		2
35					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		2
40					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		2
45					
50					
55					

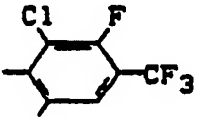
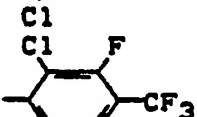
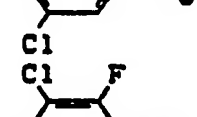
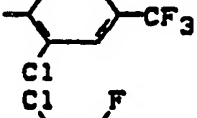
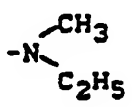
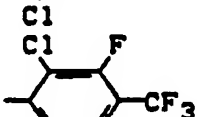
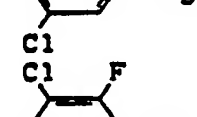
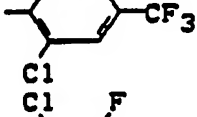
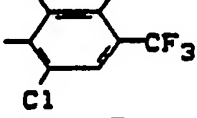
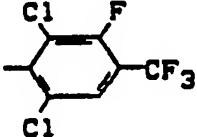
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡CH		2
10	CH ₃	CCl ₂ F			2
15	CH ₃	CCl ₂ F			2
20	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		2
25	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH(CH ₃) ₂		2
30	CH ₃	CCl ₂ F			2
35	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		2
40	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		2
45	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		2

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CF ₃	-NH-C ₂ H ₅		0
10					
	H	CF ₃	-NH-CH ₃		0
15					
	H	CF ₃	-N(CH ₃) ₂		0
20					
	H	CF ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		0
25					
	H	CF ₃			0
30					
	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		0
35					
	H	CF ₃	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		0
40					
	H	CF ₃	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		0
45					
50					
55					

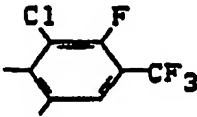
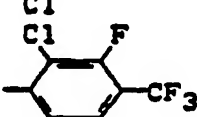
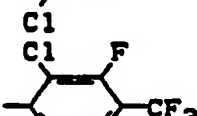
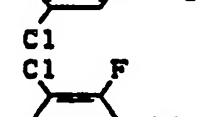
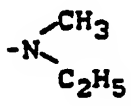
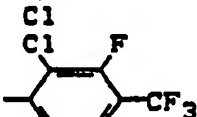
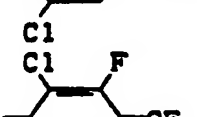
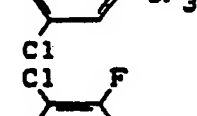
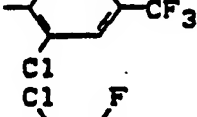
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡CH		0
10	H	CF ₃			0
15	H	CF ₃			0
20	H	CF ₃	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		0
25	H	CF ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂		0
30	H	CF ₃			0
35	H	CF ₃	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		0
40	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		0
45	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		0

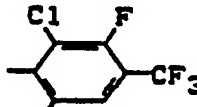
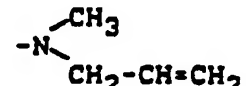
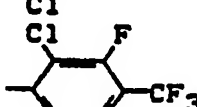
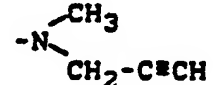
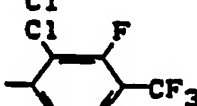
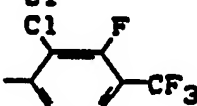
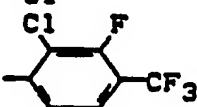
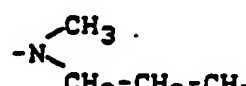
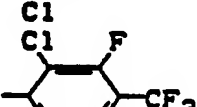
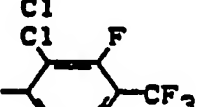
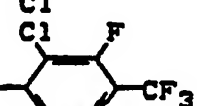
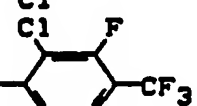
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CClF ₂	-NH-C ₂ H ₅		0
10					
	H	CClF ₂	-NH-CH ₃		0
15					
	H	CClF ₂	-N(CH ₃) ₂		0
20					
	H	CClF ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂		0
25					
	H	CClF ₂			0
30					
	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		0
35					
	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		0
40					
	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		0
45					
50					
55					

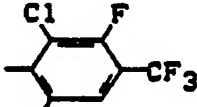
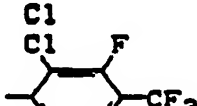
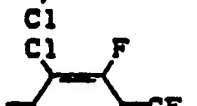
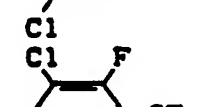
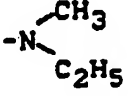
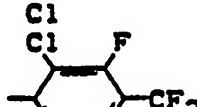
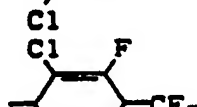
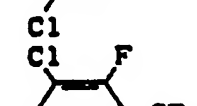

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡CH		0
10	H	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		0
15	H	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		0
20	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		0
25	H	CClF ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂		0
30	H	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		0
35	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		0
40	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		0
45	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		0

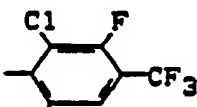
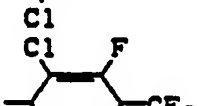

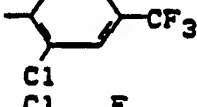
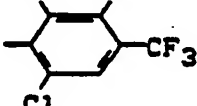
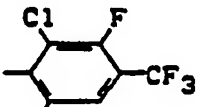
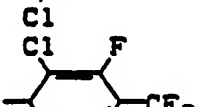

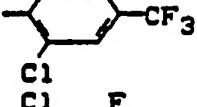
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CCl ₂ F	-NH-C ₂ H ₅		0
10					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₃		0
15					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃) ₂		0
20					
	H	CCl ₂ F	-N(C ₂ H ₅) ₂		0
25					
	H	CCl ₂ F			0
30					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		0
35					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		0
40					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		0
45					
					0
50					
55					

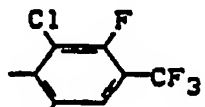
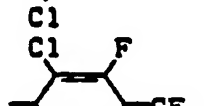

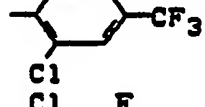
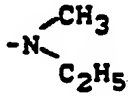
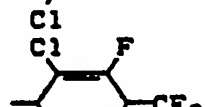

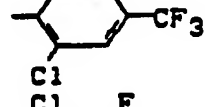
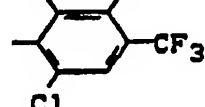
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡CH		0
10	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		0
15	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		0
20	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		0
25	H	CCl ₂ F	-NH-CH(CH ₃) ₂		0
30	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		0
35	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		0
40	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		0
45	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		0

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	CH ₃	CF ₃	-NH-C ₂ H ₅		0
10	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₃		0
15	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₃) ₂		0
20	CH ₃	CF ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		0
25	CH ₃	CF ₃			0
30	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		0
35	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		0
40	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		0
45					
50					
55					

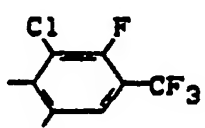
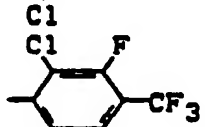
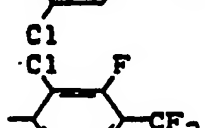
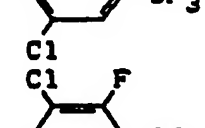
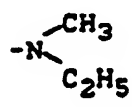
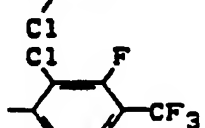
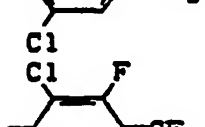
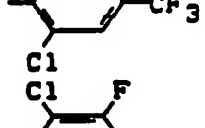
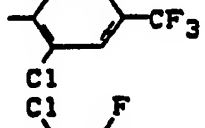
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡CH		0
10	CH ₃	CF ₃			0
15	CH ₃	CF ₃			0
20	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		0
25	CH ₃	CF ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂		0
30	CH ₃	CF ₃			0
35	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		0
40	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		0
45	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		0

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CClF ₂	-NH-C ₂ H ₅		0
10	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₃		0
15	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃) ₂		0
20	CH ₃	CClF ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂		0
25	CH ₃	CClF ₂			0
30	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		0
35	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		0
40	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		0

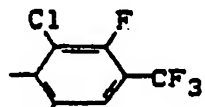
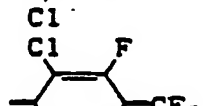
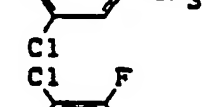
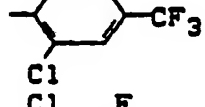
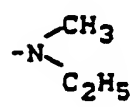
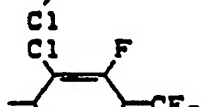
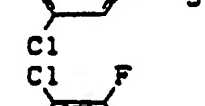
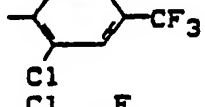
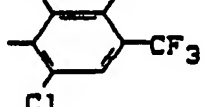
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡CH		0
10	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		0
15	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		0
20	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		0
25	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂		0
30	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		0
35	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		0
40	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		0
45	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		0

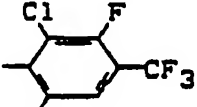
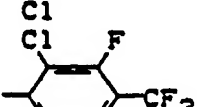
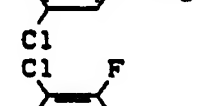
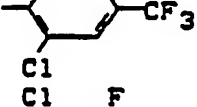
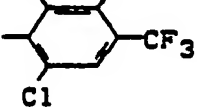
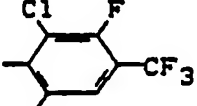
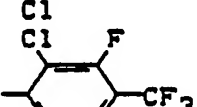
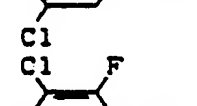
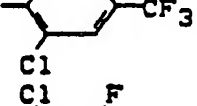
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-C ₂ H ₅		0
10					
	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₃		0
15					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃) ₂		0
20					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(C ₂ H ₅) ₂		0
25					
	CH ₃	CCl ₂ F			0
30					
	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		0
35					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		0
40					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		0
45					
50					
55					

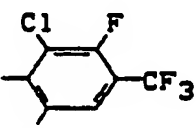
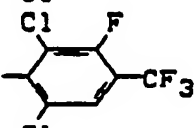
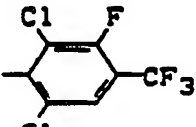
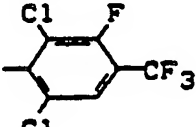
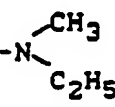
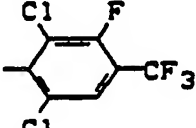
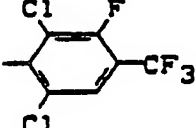
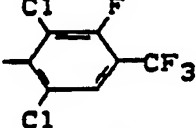
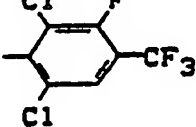
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡CH		0
10	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		0
15	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		0
20	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		0
25	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH(CH ₃) ₂		0
30	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		0
35	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		0
40	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		0
45	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		0

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CF ₃	-NH-C ₂ H ₅		2
10					
	H	CF ₃	-NH-CH ₃		2
15					
	H	CF ₃	-N(CH ₃) ₂		2
20					
	H	CF ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		2
25					
	H	CF ₃			2
30					
	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		2
35					
	H	CF ₃	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		2
40					
	H	CF ₃	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		2
45					
50					
55					

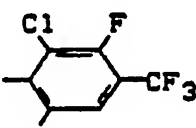
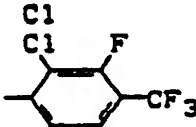
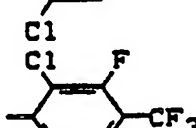
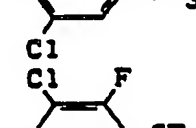
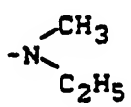
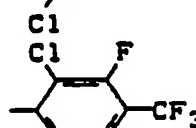
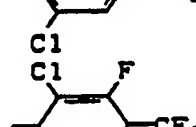
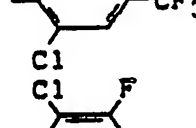
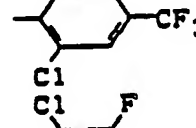
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡CH		2
10	H	CF ₃			2
15	H	CF ₃			2
20	H	CF ₃	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		2
25	H	CF ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂		2
30	H	CF ₃			2
35	H	CF ₃	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		2
40	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		2
45	H	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		2

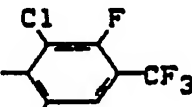
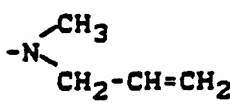
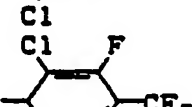
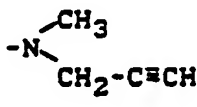
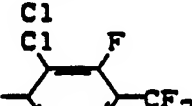
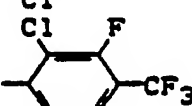
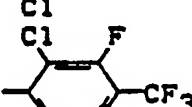
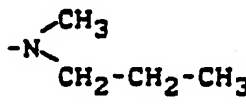
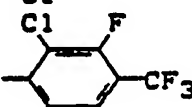
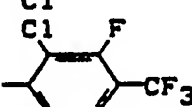
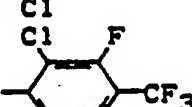
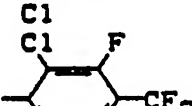
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CClF ₂	-NH-C ₂ H ₅		2
10					
	H	CClF ₂	-NH-CH ₃		2
15					
	H	CClF ₂	-N(CH ₃) ₂		2
20					
	H	CClF ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂		2
25					
	H	CClF ₂			2
30					
	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		2
35					
	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		2
40					
	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		2
45					
50					
55					

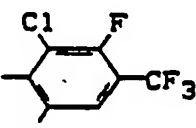
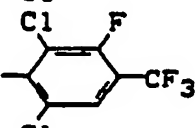
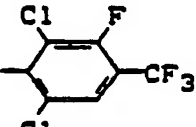
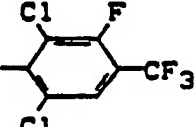
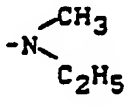
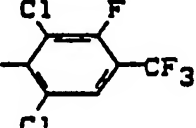
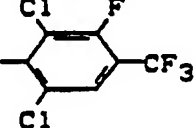
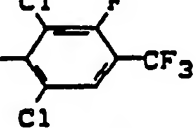
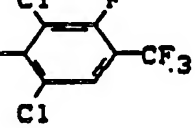
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡CH		2
10	H	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		2
15	H	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		2
20	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		2
25	H	CClF ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂		2
30	H	CClF ₂	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		2
35	H	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		2
40	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		2
45	H	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		2

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CCl ₂ F	-NH-C ₂ H ₅		2
10					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₃		2
15					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃) ₂		2
20					
	H	CCl ₂ F	-N(C ₂ H ₅) ₂		2
25					
	H	CCl ₂ F			2
30					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		2
35					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		2
40					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		2
45					
50					
55					

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡CH		2
10					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH=CH ₂		2
15					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -C≡CH		2
20					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		2
25					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH(CH ₃) ₂		2
30					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		2
35					
	H	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		2
40					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		2
45					
	H	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		2
50					

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CF ₃	-NH-C ₂ H ₅		2
10	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₃		2
15	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₃) ₂		2
20	CH ₃	CF ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		2
25	CH ₃	CF ₃			2
30	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		2
35	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		2
40	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		2

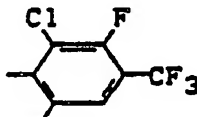
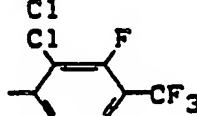
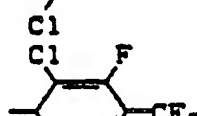
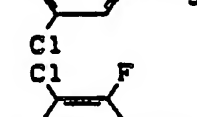
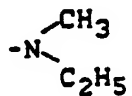
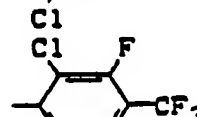
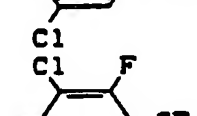
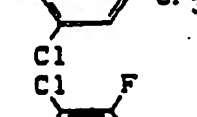
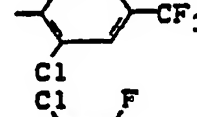
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡CH		2
10	CH ₃	CF ₃			2
15	CH ₃	CF ₃			2
20	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		2
25	CH ₃	CF ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂		2
30	CH ₃	CF ₃			2
35	CH ₃	CF ₃	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		2
40	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		2
45	CH ₃	CF ₃	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		2

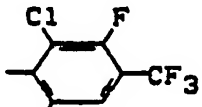
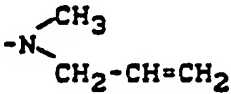
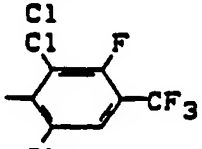
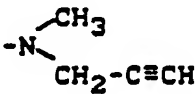
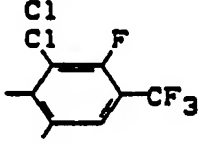
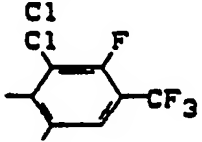
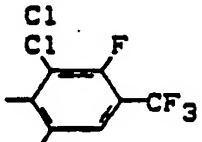
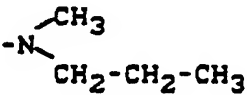
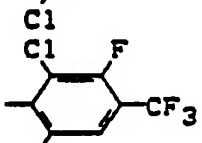
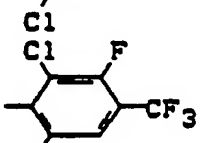
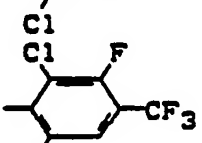
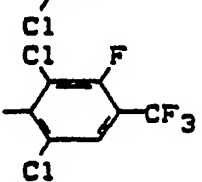
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CClF ₂	-NH-C ₂ H ₅		2
10	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₃		2
15	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₃) ₂		2
20	CH ₃	CClF ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂		2
25	CH ₃	CClF ₂			2
30	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		2
35	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		2
40	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		2

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡CH		2
10	CH ₃	CClF ₂			2
15	CH ₃	CClF ₂			2
20	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		2
25	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂		2
30	CH ₃	CClF ₂			2
35	CH ₃	CClF ₂	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		2
40	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		2
45	CH ₃	CClF ₂	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		2

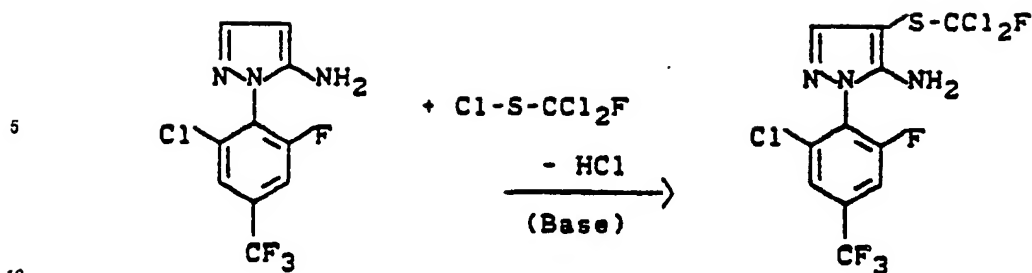
50

55

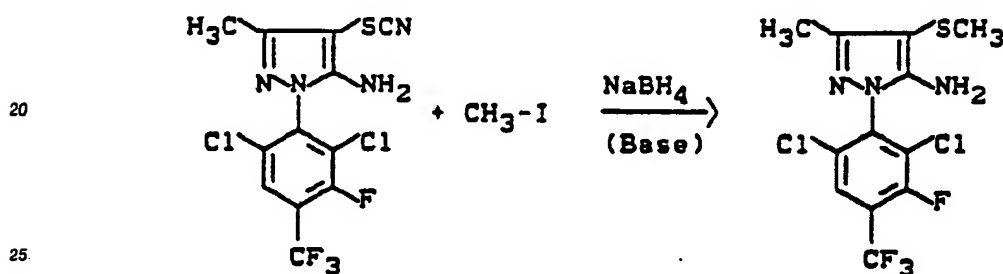
	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5					
	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-C ₂ H ₅		2
10					
	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₃		2
15					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₃) ₂		2
20					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(C ₂ H ₅) ₂		2
25					
	CH ₃	CCl ₂ F			2
30					
	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		2
35					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		2
40					
	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		2
45					
50					
55					

	R ¹	R ²	R ³	Ar	n
5	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡CH		2
10	CH ₃	CCl ₂ F			2
15	CH ₃	CCl ₂ F			2
20	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ CH ₂ -CH ₃		2
25	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH(CH ₃) ₂		2
30	CH ₃	CCl ₂ F			2
35	CH ₃	CCl ₂ F	-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) ₂		2
40	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃		2
45	CH ₃	CCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡C-CH ₃		2

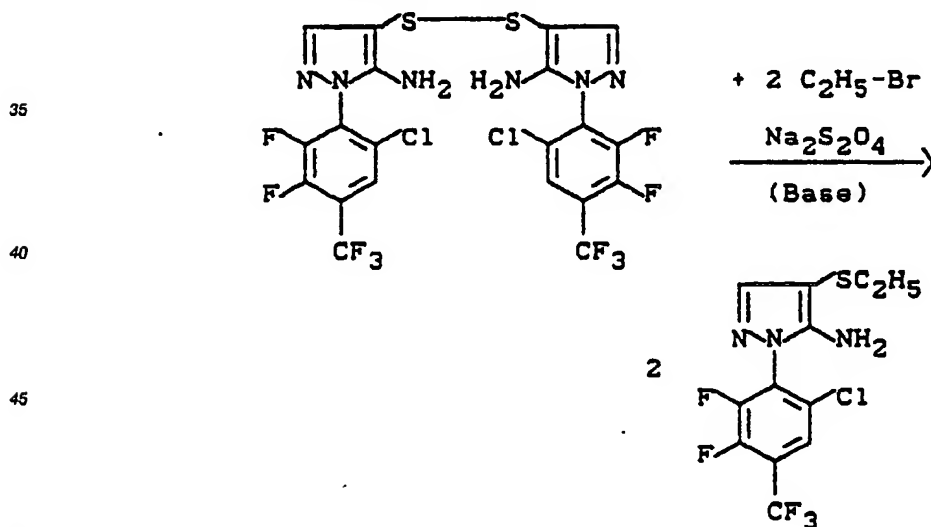
Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol und Dichlorfluormethansulfonylchlorid als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema darstellen:



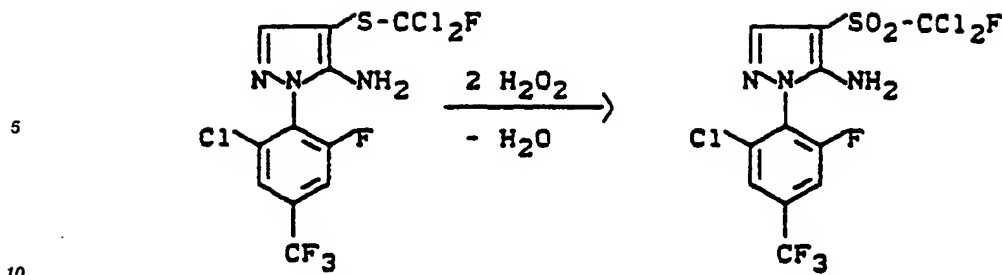
Verwendet man beispielsweise 3-Methyl-5-amino-1-(2,6-dichlor-3-fluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol-3-thiocyanat und Methyljodid als Ausgangsstoffe und Natriumborhydrid als Reduktionsmittel, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b-α) durch das folgende Formelschema darstellen:



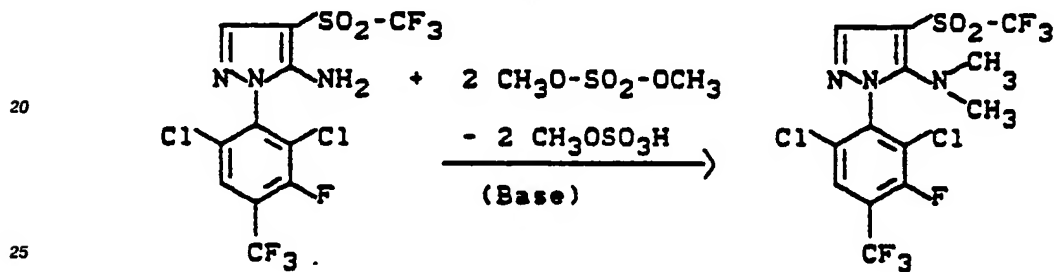
Verwendet man beispielsweise S,S'-Bis-[5-Amino-1-(2,3-difluor-6-chlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol-3-yl]-disulfid und Ethylbromid als Ausgangsstoffe sowie Natriumdithionit als Reduktionsmittel, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b-β) durch das folgende Formelschema darstellen:



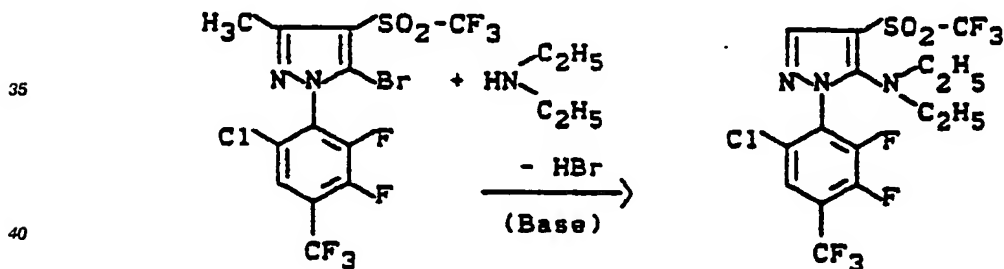
Verwendet man beispielsweise 5-Amino-4-dichlorfluormethylsulfonyl-1-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol als Ausgangsstoff und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema darstellen:



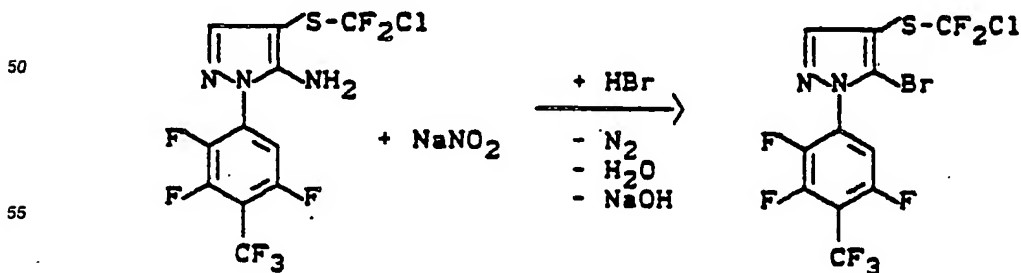
Verwendet man beispielsweise 5-Amino-4-trifluormethylsulfonyl-1-(2,6-dichlor-3-fluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol und Dimethylsulfat als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise 5-Brom-3-methyl-4-trifluormethylsulfonyl-1-(2,3-difluor-6-chlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol und Diethylamin als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise 5-Amino-4-difluorchlormethylsulfonyl-1-(2,3,5-trifluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol, Natriumnitrit und Bromwasserstoffsäure als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) durch das folgende Formelschema darstellen:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten 4-unsubstituierten 1-Arylpyrazol sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen R^1 , R^4 , R^5 und Ar vorzugsweise für diejenigen R'ste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 4-unsubstituierten 1-Arylpyrazole der Formel (II) sind noch nicht bekannt. Sie sind jedoch teilweise Gegenstand einer eigenen noch nicht publizierten Patentanmeldung (vergl. Deutsche Patentanmeldung P 36 17 977 vom 28.5.1985).

Man erhält sie beispielsweise, wenn man Arylhalogenide der Formel (IX),

Ar-Hal⁴ (IX)

in welcher

Hal⁴ für Halogen, insbesondere für Chlor oder Fluor steht und

Ar die oben angegebene Bedeutung hat,

zunächst in einer ersten Stufe mit Hydrazinhydrat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol oder Pyridin bei Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C umgesetzt, dann die so erhältlichen Arylhydrazine der Formel (X),

Ar-NH-NH₂ (X)

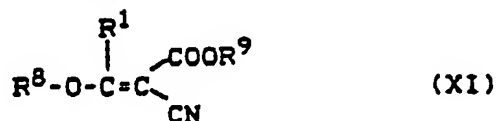
20

in welcher

Ar die oben angegebene Bedeutung hat,

in einer 2. Stufe mit Cyanessigesterderivaten der Formel (XI),

25



30

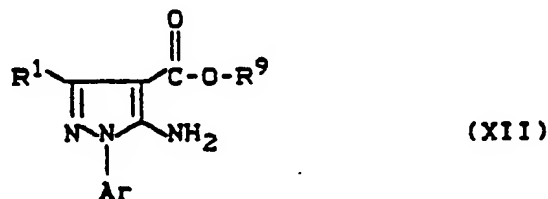
in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol bei Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C umgesetzt; dann die so erhältlichen 1-Arylpyrazol-4-carbonsäureester der Formel (XII),

40



45

in welcher

R^1 , R^9 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

in einer 3. Stufe mit Säuren wie beispielsweise wässriger Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 80 °C und 150 °C verseift und decarboxyliert und die so erhältlichen 1-Aryl-5-amino-pyrazole der Formel (IIa),

55



in welcher

R¹ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in einer 4. Stufe mit Alkylierungsmitteln der Formel (VII),

5 R⁵⁻¹-E (VII)

in welcher

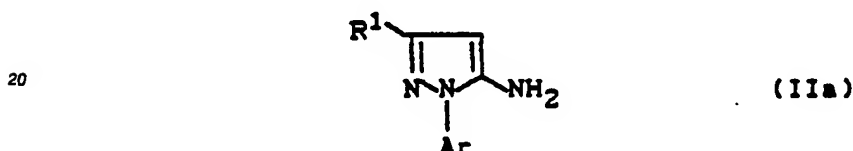
R⁵⁻¹ für Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl steht und

10 E für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe wie beispielsweise Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Iod oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxysulfonyl oder Arylsulfonyloxy wie beispielsweise Methoxysulfonyloxy, Ethoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Dichlormethan oder Acetonitril, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels wie beispielsweise Natriumhydroxid und gegebenen-

15 Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C alkyliert.

1-Aryl-5-aminopyrazole der Formel (IIa),



25 in welcher

R¹ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält man alternativ auch, wenn man Arylhydrazine der Formel (X),

Ar-NH-NH₂ (X)

30

in welcher

Ar die oben angegebene Bedeutung hat,

mit 2-Halogenacrylnitril-Derivaten der Formel (XIII),

35



40 in welcher

Hal⁵ für Halogen, insbesondere für Chlor oder Brom steht,

oder mit β-Aminoacrylnitril-derivaten der Formel (XIV),

45



in welcher

50 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Schwefelsäure oder Trifluoressigsäure bei Temperaturen zwischen 50 °C und 150 °C umgesetzt.

55 Arylhalogenide der Formel (IX) sind bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren (vergl. z.B. EP 187 023; EP 180 057; US 43 88 472; Zh. org. Khim. 20, 2187-2191 [1984] bzw. CA 102: 112944s; J. Fluorine Chem. 4, 317-326 [1974]; J. chem. Soc. C, 1969, 211-217 sowie die Herstellungsbeispiele).

Cyanessigesterderivate der Formel (XI), 2-Halogenacrylnitril-derivate und β-Aminoacrylnitril-derivate der Formel (XIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Sulfonylhalogenide sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) steht R^2 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten genannt wurden.

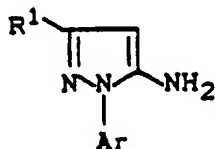
5 Hal^1 steht für Chlor oder Brom.

Die Sulfonylhalogenide der Formel (III) sind ebenfalls allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b- α) als Ausgangsstoffe benötigten Thiocyanate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) stehen R^1 und Ar vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Thiocyanate der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Man erhält sie jedoch in Analogie zu bekannten Verfahren (vergl. EP 201 852), beispielsweise, wenn man 4-unsubstituierte 1-Arylpyrazole der Formel (IIa),

15



(IIa)

20

in welcher

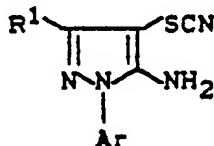
R^1 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

25 mit Ammoniumthiocyanat in Gegenwart von Brom und Essigsäure bei Temperaturen zwischen -20°C und $+20^\circ\text{C}$ umgesetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b- β) als Ausgangsstoffe benötigten Disulfide sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) stehen R^1 und Ar vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Disulfide der Formel (V) sind ebenfalls noch nicht bekannt. Man erhält sie jedoch ebenfalls in Analogie zu bekannten Verfahren (vergl. EP 201 852), beispielsweise wenn man Thiocyanate der Formel (IV),

35



(IV)

40

in welcher

R^1 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

45 mit wässriger Salzsäure gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C umgesetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenide sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) steht R^2 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten genannt wurden.

50 Hal^2 steht vorzugsweise für Chlor, Brom oder Iod.

Die Halogenide der Formel (VI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten 1-Arylpyrazole sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel (Ia) stehen R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und Ar vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

55 Die 1-Arylpyrazole der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (d), oder (e).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten 1-Arylpyra-

zole sind durch die Formel (Ig) allgemein definiert. In dieser Formel (Ig) stehen R^1 , R^2 , R^4 , Ar und n vorzugsweise für diejenigen n Reste und Indices, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten und Indices genannt wurden. Die 1-Arylpyrazole der Formel (Ig) sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe

5 der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) oder (e).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) und zur Synthese der Vorprodukte der Formel (II) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkylierungsmittel sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) steht R^{5-1} vorzugsweise für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-

10 Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, n- oder i-Butenyl, Propargyl sowie n- oder i-Butinyl.

E steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Iod oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxysulfonyl oder Arylsulfonyloxy wie beispielsweise Methoxysulfonyloxy, Ethoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy steht.

Die Alkylierungsmittel der Formel (VII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

15 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten 1-Arylpyrazole sind durch die Formel (Ih) allgemein definiert. In dieser Formel (Ih) stehen R^1 , R^2 und Ar vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Hal^3 steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Chlor oder Brom.

20 Die 1-Arylpyrazole der Formel (Ih) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (f).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Amine sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) stehen R^4 und R^5 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen

25 Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Amine der Formel (VIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten 1-Arylpyrazole sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen R^1 , R^2 , Ar und n vorzugsweise für diejenigen Reste und Indices, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der

30 erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten und Indices genannt wurden.

Die 1-Arylpyrazole der Formel (II) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) oder (c).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen inerte organische Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -di-ethylether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Säuren wie beispielsweise Essigsäure.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, sowie tertiäre Amine, wie

45 Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan(DABCO), Diazabicyclononon(DBN) oder Diazabicycloundecen(DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+120^\circ\text{C}$, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und $+50^\circ\text{C}$.

50 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man pro Mol an 4-unsubstituierten 1-Arylpyrazol der Formel (II) im allgemeinen 1.0 bis 2.5 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 1.5 Mol an Sulfonylhalogenid der Formel (III) und 1.0 bis 2.5 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 1.5 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ia) erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

55 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b- α) und (b- β) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel in Frage.

Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan,

Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether oder Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol.

Mit besonderem Vorteil verwendet man als Verdünnungsmittel den im Alkylteil (R^2) dem Halogenid der Formel (VI) entsprechenden Alkohol, d.h. beispielsweise bei Verwendung von Methylodid als Halogenid der Formel (VI) kommt mit besonderem Vorzug Methanol als Verdünnungsmittel in Frage.

Als Reduktionsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b- α) verwendet man vorzugsweise komplexe Hydride wie Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumborhydrid oder Natriumborhydrid. Besonders geeignet ist Natriumborhydrid.

Als Reduktionsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b- β) kommen alle üblicherweise für Disulfidspaltungen verwendbaren Reduktionsmittel in Frage. Mit besonderem Vorzug verwendet man Dithionite, wie beispielsweise Natriumdithionit.

Die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren (b- α) und (b- β) werden vorzugsweise in Gegenwart einer geeigneten Base als Reaktionshilfsmittel durchgeführt. Als solche verwendet man Alkalimetallhydroxide oder -carbonate, wie beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Natrium- oder Kaliumcarbonat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b- α) und (b- β) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und +120 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen +20 °C und +90 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b- α) setzt man pro Mol Thiocyanat der Formel (IV) im allgemeinen 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,8 bis 2,5 Mol an Halogenid der Formel (VI) und 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,8 bis 2,0 Mol an Reduktionsmittel sowie gegebenenfalls 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 3,0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Dabei setzt man zunächst das Thiocyanat der Formel (IV) in dem betreffenden Verdünnungsmittel unter Verwendung einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre mit dem Reduktionsmittel um und setzt nach beendeter Reaktion die als Reaktionshilfsmittel verwendete Base und das Halogenid der Formel (VI) zu. Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ib) erfolgt nach üblichen Verfahren.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b- β) setzt man pro Mol an Disulfid der Formel (V) im allgemeinen 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,8 bis 2,5 Mol an Halogenid der Formel (VI) und 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,8 bis 2,0 Mol an Reduktionsmittel sowie gegebenenfalls 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 3,0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Dabei setzt man zunächst das Disulfid der Formel (V) in dem betreffenden Verdünnungsmittel in Gegenwart der als Reaktionshilfsmittel verwendeten Base bei der entsprechenden Reaktionstemperatur mit dem Reduktionsmittel um, setzt nach einigen Stunden das Halogenid der Formel (VI) zu und erwärmt eine weitere Stunde auf die erforderliche Reaktionstemperatur. Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ib) erfolgt nach üblichen Verfahren.

Als Oxidationsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kommen alle üblichen zur Schwefeloxidation verwendbaren Oxidationsmittel infrage. Insbesondere geeignet sind Wasserstoffperoxid, organische Persäuren, wie beispielsweise Peressigsäure, m-Chlorperbenzoesäure, p-Nitroperbenzoesäure oder Luftsauerstoff.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kommen ebenfalls organische oder auch anorganische Lösungsmittel in Frage.

Vorzugsweise verwendet man Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Hexan oder Petrolether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol; Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran; Säuren, wie Essigsäure, Propionsäure oder Schwefelsäure, oder dipolar aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Aceton, Essigsäureethylester oder Dimethylformamid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise verwendbaren organischen und anorganischen Säurebindemittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate oder -carbonate, wie beispielsweise Calciumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumacetat oder Natriumcarbonat.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Schwefeloxidationen üblichen Katalysatoren in Frage. Beispielhaft genannt seien in diesem Zusammenhang Schwermetallkatalysatoren wie Ammoniummolybdat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +70 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 °C und +50 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol an 1-Aryl-pyrazol der Formel (Ia) im allgemeinen 0,8 bis 1,2 Mol, vorzugsweise äquimolare Mengen Oxidationsmittel ein, wenn

man die Oxidation des Schwefels auf der Sulfoxidstufe unterbrechen will. Zur Oxidation zum Sulfon setzt man pro Mol an 1-Aryl-pyrazol der Formel (Ia) im allgemeinen 1.8 bis 3.0 Mol, vorzugsweise doppelt molare Menge an Oxidationsmittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte der Formel (Ic) erfolgt nach üblichen Verfahren.

5 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder
10 Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (d) kann gegebenenfalls auch in einem Zweiphasensystem, wie beispielsweise Wasser/Toluol oder Wasser/Dichlormethan, gegebenenfalls in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, durchgeführt werden. Als Beispiele für solche Katalysatoren seien genannt: Tetrabutylammoniumiodid, Tetrabutylammoniumbromid, Tributyl-methylphosphoniumbromid, Trimethyl-C₁₃/C₁₅-alkylammoniumchlorid, Dibenzyl-dimethylammoniummethylsulfat, Dimethyl-C₁₂/C₁₄-alkyl-benzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumhydroxid, 15-Krone-5, 18-Krone-6, Triethylbenzylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumchlorid.

20 Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen infrage, Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -carbonate oder hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und +100 °C.

30 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man pro Mol 1-Aryl-pyrazol der Formel (Ia) im allgemeinen 1.0 bis 20.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 15.0 Mol an Alkylierungsmittel der Formel (VII) und gegebenenfalls 1.0 bis 3.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 2.0 Mol an Reaktionshilfsmittel sowie gegebenenfalls 0,01 bis 1,0 Mol an Phasentransferkatalysator ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Id) erfolgt in allgemein üblicher Art und Weise.

35 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder
40 Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (e) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Es ist jedoch auch möglich, einen entsprechenden Überschuß an dem als reaktionspartner eingesetzten Amin der Formel (VIII) gleichzeitig als Reaktionshilfsmittel zu verwenden.

50 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +200 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 °C und +150 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) setzt man pro Mol an 1-Arylpyrazol der Formel (Ih) im allgemein n 1.0 bis 10.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 5.0 Mol an Amin der Formel (VIII) ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ie) erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) kommen alle üblicher-

weise für derartige Diazotierungsreaktionen üblichen Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man Halogenkohlenwasserstoffe wie Chloroform oder Bromoform oder wässrige Säuren wie beispielsweise Halogenwasserstoffsäuren oder Schwefelsäure, wobei die Säurekomponente gleichzeitig als Reagenz und/oder als Reaktionshilfsmittel fungiert. Bei der Verwendung von Bromoform als Verdünnungsmittel erhält man in der Regel die entsprechenden 5-Brom-pyrazole, wobei das Bromoform gleichzeitig als Verdünnungsmittel und als Reagenz fungiert.

Die entsprechende Reaktion in Gegenwart von Chloroform als Verdünnungsmittel ergibt im allgemeinen eine Mischung aus 5-Chlor-pyrazolverbindungen der Formel (If) und den analogen reduzierten Verbindungen der Formel (If) die in der 5-Position des Pyrazolringes einen Wasserstoffrest tragen. Diese Mischungen lassen sich destillativ auftrennen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (f) wird in Gegenwart eines anorganischen oder organischen Nitrits durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Diazotierungsreaktionen üblichen Nitritverbindungen in Frage. Besonders bevorzugt verwendet man Alkalimetallnitrite, wie beispielsweise Natriumnitrit oder Alkylnitrite wie beispielsweise t-Butylnitrit oder n-Pentylnitrit.

Das erfindungsgemäße Verfahren (f) wird gegebenenfalls in Gegenwart einer Halogenwasserstoffsäure durchgeführt. In diesem Fall erhält man als Reaktionsprodukte 1-Aryl-pyrazole der Formel (If), bei welchen der Rest R^6 für einen Halogenrest steht, der dem Anion der verwendeten Halogenwasserstoffsäure entspricht. Vorzugsweise verwendet man jeweils wässrige Lösungen der Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Iodwasserstoffsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren (f) wird üblicherweise in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen insbesondere starke Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder die oben aufgeführten Halogenwasserstoffsäuren in Frage, die in diesem Fall gleichzeitig als Reagenz und als Katalysator wirken.

Das erfindungsgemäße Verfahren (f) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels durchgeführt werden. In diesem Fall erhält man als Reaktionsprodukte 1-Aryl-pyrazole der Formel (If), bei welchen der Rest R^6 für Wasserstoff steht. Als Reduktionsmittel verwendet man in diesen Fällen besonders bevorzugt unterphosphorige Säure (H_3PO_2).

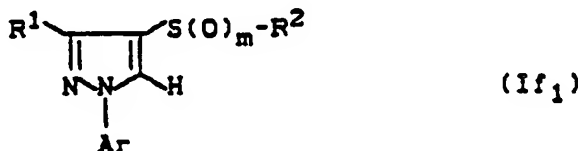
Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen $-30^\circ C$ und $+60^\circ C$, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen $-20^\circ C$ und $+40^\circ C$.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) setzt man pro Mol an 1-Arylpyrazol der Formel (If) im allgemeinen 1,0 bis 1,8 Mol an Nitrit, gegebenenfalls 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 10,0 Mol an Halogenwasserstoffsäure, gegebenenfalls 1,0 bis 50,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 20,0 Mol an Reduktionsmittel und gegebenenfalls 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 10,0 Mol an als Reaktionshilfsmittel verwendete Mineralsäure ein.

Dabei setzt man üblicherweise der Reaktionsmischung bestehend aus 1-Arylpyrazol der Formel (If), Mineralsäure, Verdünnungsmittel und Halogenwasserstoffsäure bzw. Reduktionsmittel das Nitrit in kleinen Portionen gegebenenfalls in geeignetem Verdünnungsmittel gelöst zu.

Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (If) erfolgt nach üblichen Methoden z.B. durch Abfiltrieren von kristallinen Produkten oder durch Extraktion mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel. Die Identifizierung erfolgt durch Schmelzpunkt oder Protonen-Kernresonanz-Spektrum.

Erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (If₁),

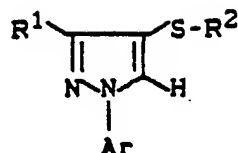


in welcher

R^2 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben, und

m für eine Zahl 1 oder 2 steht,

erhält man alternativ auch aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (If₂).

(If₂)

5

in welcher

R² und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

- 10 wenn man in üblicher Art und Weise mit Oxidationsmitteln in Analogie zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Dichlormethan und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators wie beispielsweise Ammoniummolybdat und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat bei Temperaturen zwischen 0° C und 50° C am Schwefel der Sulfenylgruppe in 4-Position des
- 15 Pyrazolringes oxidiert.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien

20 wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

- 25 Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

- 30 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinae spp.*

- 35 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederæ*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*,

- 45 *Tortrix viridana*.
- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizophorthera dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spp.*, *Sitophilus spp.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *C. uthorrhynchus assimilis*, *Hyp. ra postica*, *Dermestes spp.*, *Trogoderma spp.*, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Lyctus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spp.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllioides*, *Tribolium spp.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spp.*, *Conoderus spp.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion spp.*, *Hoplocampa spp.*, *Lasius spp.*, *Monomorium*

pharaonis, *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus olivae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latreutes mactans*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten und Endoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räubermilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge, Flöhe und endoparasitisch lebende Würmer.

Sie sind gegen normalsensible und resistente Arten und Stämme, sowie gegen alle parasitierenden und nicht parasitierenden Entwicklungsstadien der Ekto- und Endoparasiten wirksam.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide Wirksamkeit aus.

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die schwarze Bohnenblattlaus (*Aphis fabae*) oder gegen die Larven der Meerettichblattkäfer (*Phaedon cochleariae*) oder gegen die grüne Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) ebenso wie zur Bekämpfung von Bodenseksten, wie beispielsweise gegen die Maden der Zwiebelfliege (*Phorbia antiqua*) oder von *Diabrotica balteata*-Larven im Boden einsetzen. Dabei zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sowohl wurzelsystemische als auch blattsystemische Eigenschaften.

Außerdem besitzen die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe eine hohe Wirkung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge und lassen sich beispielsweise zur Bekämpfung der deutschen Schabe (*Blattella germanica*) oder zur Bekämpfung der gemeinen Stubenfliege (*Musca domestica*) einsetzen. Darüber hinaus lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von parasitisch lebenden Warmblüterschädlingen, wie beispielsweise gegen Larven der Goldfliege (*Lucilia cuprina*), gegen Rinderzecken (*Boophilus microplus*), gegen Stechfliegen (*Stomoxys calcitrans*), gegen die Weideviehfliege (*Musca autumnalis*) oder gegen den endoparasitisch lebenden Nematoden der Gattung *Caenorhabditis elegans* einsetzen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthalene, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. Glycerin und fraktioniert natürlich Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetisch Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-

Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Insekten, Milben, Zecken usw. auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse, z.B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

Die Anwendung der erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe geschieht auf diesem Gebiet in bekannter Weise wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale bzw. äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion sowie ferner durch das "feed-through"-Verfahren. Daneben ist auch eine Anwendung als Formkörper (Halsband, Ohrmarke) möglich.

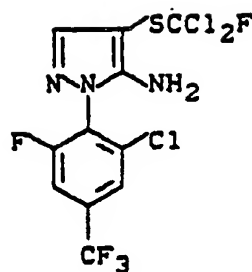
Die biologische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden:

Herstellungsbeispiele:

45

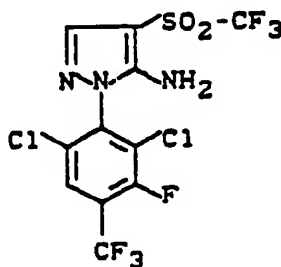
50

55

Beispiel 1:**(Verfahren a)**

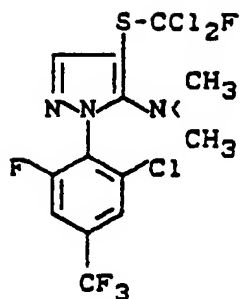
Zu 10 g (0,036 Mol) 5-Amino-1-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol in 50 ml Eisessig gibt man bei 15° C-20° C 4,5 ml (0,043 Mol) Dichlorfluormethansulphenylchlorid, rührt 7 Stunden bei Raumtemperatur, tropft dann die Mischung in 300 ml Eiswasser, filtriert den so entstandenen Niederschlag ab und trocknet im Vakuum bei 50° C.

Man erhält 13,1 g (89 % der Theorie) an 5-Amino-4-dichlorfluormethylthio-1-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 98° C bis 100° C.

Beispiel 2:**(Verfahren c)**

Zu einer Lösung von 6,0 g (0,0145 Mol) 5-Amino-4-trifluormethylthio-1-(2,6-dichlor-3-fluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol in 30 ml 80-prozentiger Schwefelsäure gibt man bei Raumtemperatur 4,5 ml (0,05 Mol) 35-prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung, rührt 20 Stunden bei Raumtemperatur, tropft dann die Mischung in 150 ml Eiswasser, filtriert den so entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Vakuum bei 50° C.

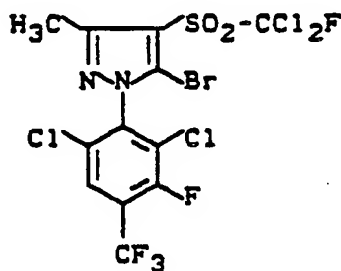
Man erhält 6,0 g (93 % der Theorie) an 5-Amino-4-trifluormethylsulfonyl-1-(2,6-dichlor-3-fluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 134° C-139° C.

Beispiel 3:**(Verfahren d)**

30 g (0,0073 Mol) 5-Amino-4-dichlorfluormethylthio-1-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol werden in 550 ml Dichlormethan gelöst und nacheinander mit 150 ml 40-prozentiger wässriger Natronlauge, drei Spatelspitzen Tributylbenzylammoniumchlorid und 1,6 ml (0,016 Mol) 97-prozentigem Dimethylsulfat versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 30 ml Ethanol aufgenommen, mit 3 ml 25-prozentigem wässrigen Ammoniak versetzt und 5 bis 10 Stunden gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 ml Dichlormethan gelöst und die organische Phase nacheinander mit wässriger Ammoniumchlorid- und Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt.

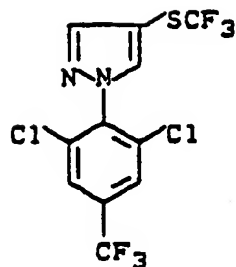
Man erhält 2,9 g (91 % der Theorie) an 4-Dichlorfluormethylthio-5-dimethylamino-1-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol als Öl.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 2,83 (s); 7,48 (dd); 7,67 (m); 7,79 (d).

Beispiel 4:**(Verfahren f)**

Zu einer Lösung aus 6,9 g (0,014 Mol) 5-Amino-3-methyl-4-dichlorfluormethylsulfonyl-1-(2,6-dichlor-3-fluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol in 65 ml Bromoform gibt man tropfenweise unter Rühren bei Raumtemperatur 5,0 ml (0,042 Mol) t-Butylnitrit, rührt nach beendeter Zugabe weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur und engt im Hochvakuum ein.

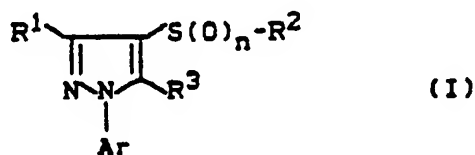
Man erhält 6,2 g (80 % der Theorie) und 5-Brom-3-methyl-4-dichlorfluormethylsulfonyl-1-(2,6-dichlor-3-fluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 98 °C bis 100 °C.

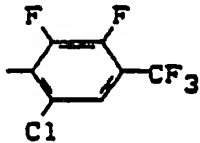
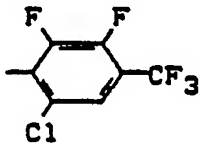

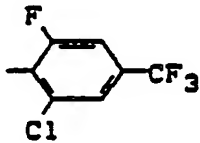
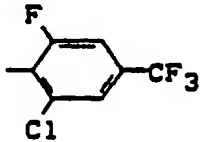
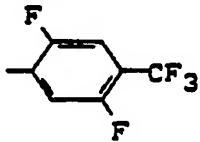
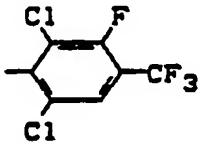
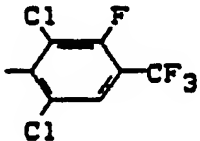
Beispiel 5:**(Verfahren f)**

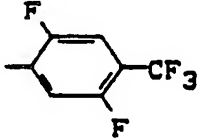
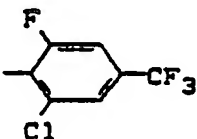
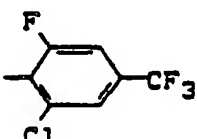
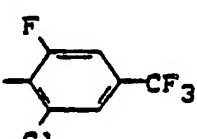
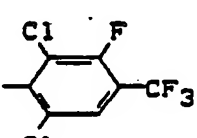
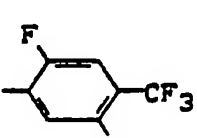
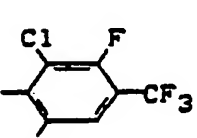
Zu 4 g (0,01 Mol) 5-Amino-4-trifluormethylthio-1-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol in 30 ml Tetrahydrofuran gibt man bei Raumtemperatur 2,8 ml (0,021 Mol) n-Pentynitrit, erhitzt 3 Stunden auf Rückflußtemperatur, destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und destilliert den Rückstand im Hochvakuum (Kugelrohrdestillation).

Man erhält 3 g (78 % der Theorie) an 4-Trifluormethylthio-1-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol vom Brechungsindex n_D^{20} : 1.4762.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden 1-Arylpyrazole der allgemeinen Formel (I):

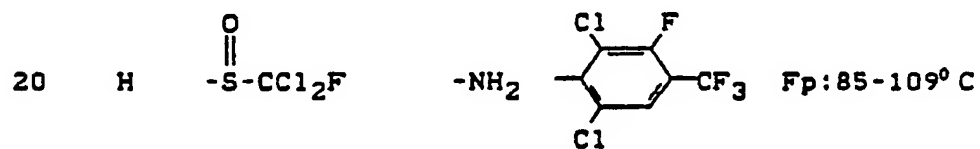


Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	R ³	Ar	physikalische Eigenschaften
5 6	H	-SCF ₃	-NH ₂		Fp: 86° C
10 7	H	-SCCl ₂ F	-NH ₂		Fp: 85° C
15 8	H		-NH ₂		Fp: 73-78° C
20 9	H	-SO ₂ -CCl ₂ F	-NH ₂		Fp: 111-114° C
25 10	H	-SCF ₃	-NH ₂		¹ H-NMR*); 7,7 (1H)
30 11	H	-SCF ₃	-NH ₂		Fp: 110-112° C
35 12	H	-SCCl ₂ F	-NH ₂		Fp: 115-117° C

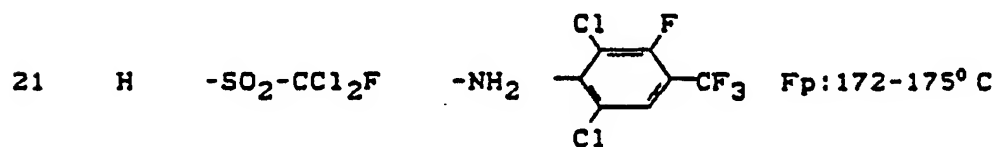
Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	R ³	Ar	physikalische Eigenschaften
5 13	H	$\text{-S-C(=O)-CCl}_2\text{F}$	-NH ₂		Fp: 93-100° C
10 14	H	-SCF ₃	-NH ₂		Fp: 75-78° C
15 15	H	-S-C(=O)-CF_3	-NH ₂		Fp: 128-129° C
20 16	H	-SO ₂ -CF ₃	-NH ₂		Fp: 140-141° C
25 17	H	-SCF ₃	H		n _D ²⁰ : 1,489
30 18	H	-SCF ₃	H		Kp: 98° C / 0,3mbar
35 19	H	-S-C(=O)-CF_3	-NH ₂		Fp: 76-90° C
40					
45					
50					
55					

Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	R ³	Ar	physikalisch Eigenschaften
-------------	----------------	------------------------------------	----------------	----	-------------------------------

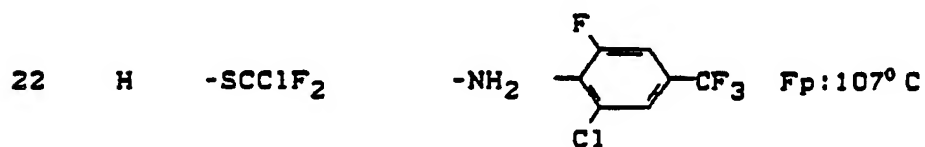
5



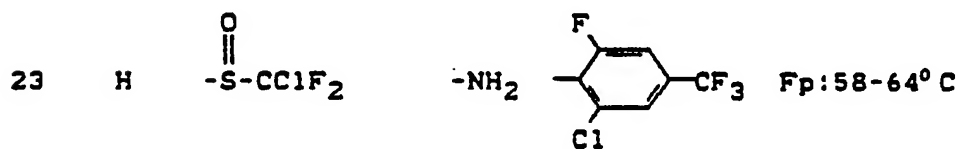
10



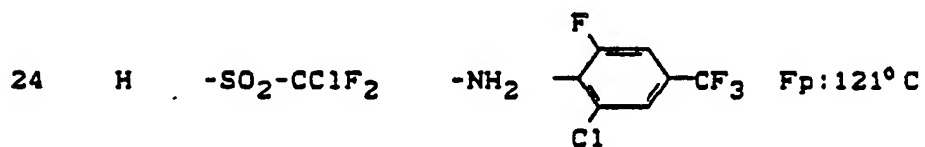
15



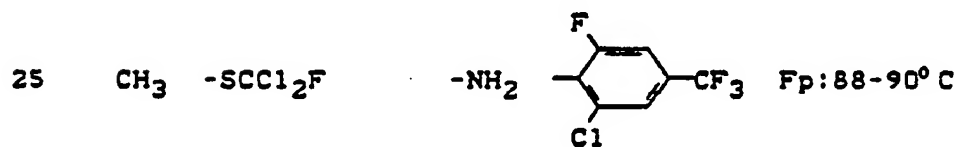
20



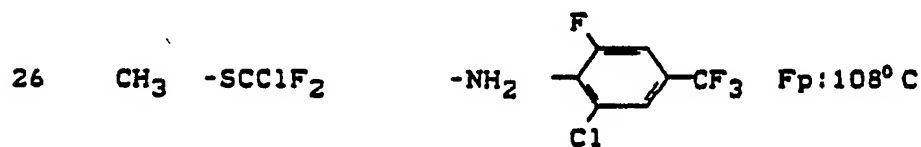
25



30



35



40

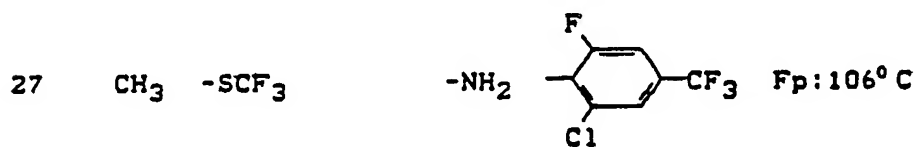
45

50

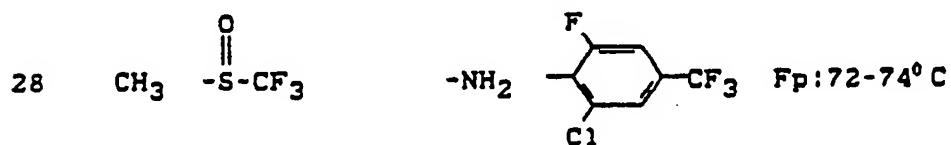
55

Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	R ³	Ar	physikalisch Eigenschaften
-------------	----------------	------------------------------------	----------------	----	-------------------------------

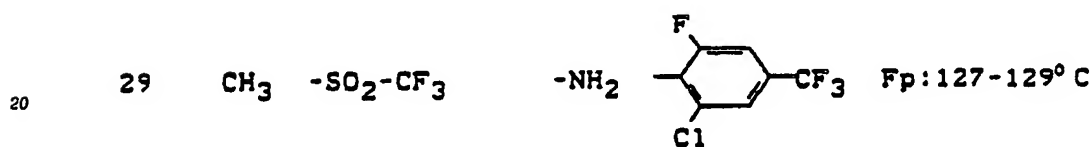
5



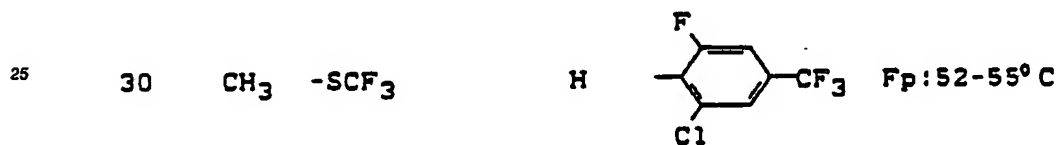
10



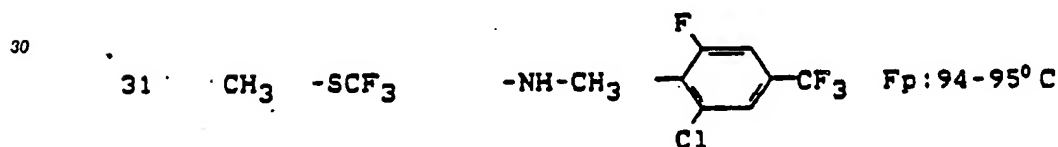
15



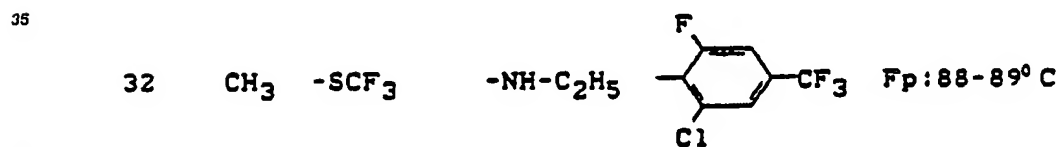
20



25

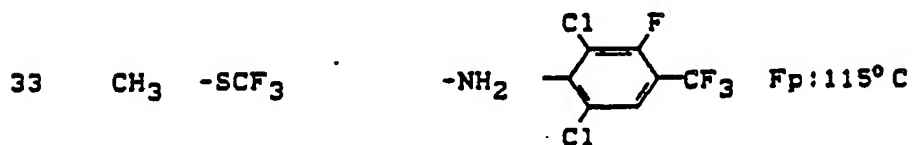


30



35

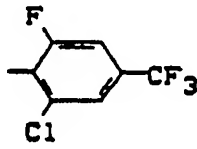
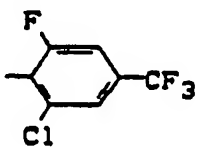
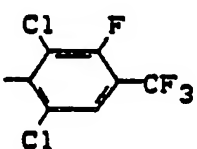
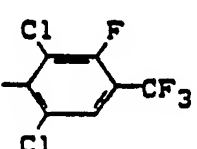
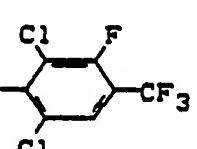
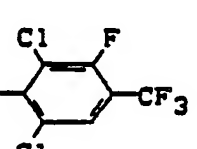
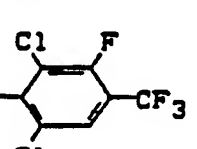
40



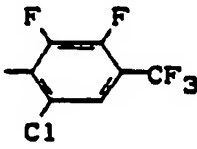
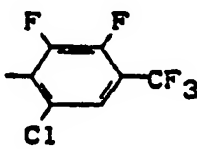
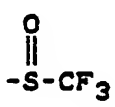
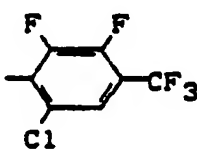
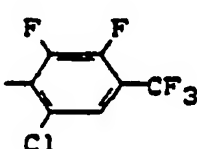
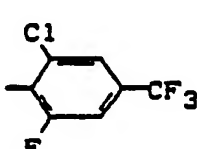
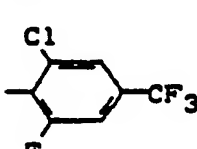
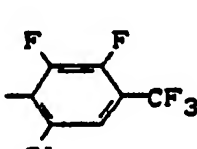
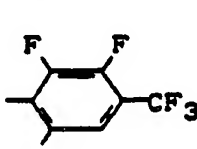
45

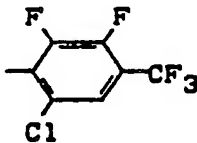
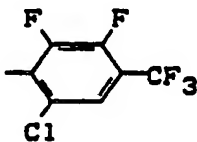
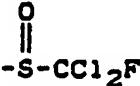
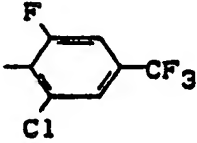
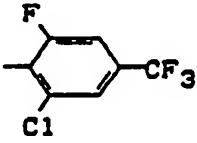
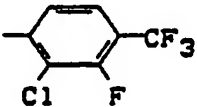
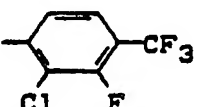
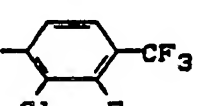

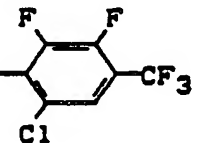
50

55

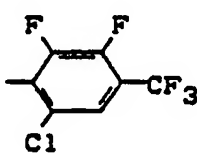
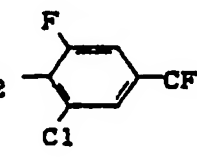
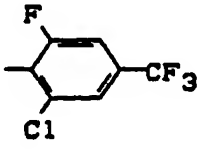
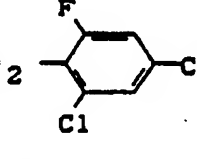
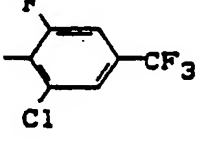
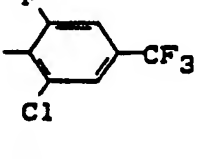
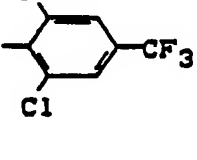
Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	R ³	Ar	physikalische Eigenschaften
34	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{CF}_3 \end{array}$	H		Fp: 72-75° C
35	CH ₃	-SO ₂ -CF ₃	H		Fp: 89° C
36	CH ₃	-SCF ₃	H		n _D ²⁰ : 1,4968
37	CH ₃	-SCF ₃	-NH-CH ₃		Fp: 67-68° C
38	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{CF}_3 \end{array}$	-NH ₂		Fp: 134° C
39	CH ₃	-SO ₂ -CF ₃	-NH ₂		Fp: 144° C
40	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{CF}_3 \end{array}$	H		Fp: 78-79° C

Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	R ³	Ar	physikalische Eigenschaften
41	CH ₃	-SO ₂ -CF ₃	H		Fp: 68-70° C
42	CH ₃		-NH ₂		Fp: 67-69° C
43	CH ₃	-SO ₂ -CClF ₂	-NH ₂		Fp: 127-129° C
44	CH ₃	-SCCl ₂ F	-NH ₂		Fp: 121-122° C
45	CH ₃	-SCF ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		n _D ²⁰ : 1,4900
46	CH ₃	-SCF ₃	-N(CH ₃) ₂		n _D ²⁰ : 1,4925
47	CH ₃		-NH ₂		Fp: 71-73° C

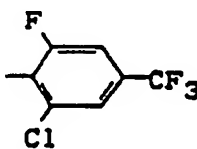
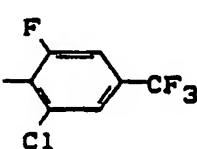
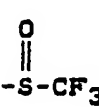
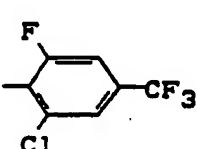
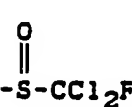
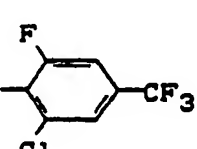
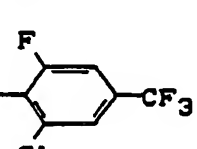
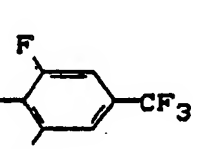
Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	R ³	Ar	physikalische Eigenschaften
48	CH ₃	-SO ₂ -CF ₃	-NH ₂		Fp: 71-73° C
49	CH ₃	-SCF ₃	H		Fp: 48-50° C
50	CH ₃	 -S-CF ₃	H		Fp: 83-85° C
51	CH ₃	-SO ₂ -CF ₃	H		n _D ²⁰ : 1,4755
52	CH ₃	-SO ₂ -CF ₃	-NH-CH ₃		Fp: 101-102° C
53	CH ₃	-SO ₂ -CF ₃	-NH-C ₂ H ₅		Fp: 109-110° C
54	CH ₃	-SCCl ₂ F	-NH ₂		Fp: 85-87° C
55	CH ₃	-S-CClF ₂	-NH ₂		Fp: 92-94° C

Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	R ³	Ar	physikalische Eigenschaften
56	CH ₃	-S-CF ₃	-NH ₂		Fp: 80-82° C
57	CH ₃	-S-CF ₃	-NH-CH ₃		Fp: 103° C
58	CH ₃	 -S-CCl ₂ F	-NH ₂		Fp: 74-76° C
59	CH ₃	-SO ₂ -CCl ₂ F	-NH ₂		Fp: 119-20° C
60	H	-S-CCl ₂ F	-NH ₂		Fp: 73-76° C
61	H	-SO-CCl ₂ F	-NH ₂		Fp: 75-78° C
62	H	-SO ₂ -CCl ₂ F	-NH ₂		Fp: 154-57° C
63	CH ₃	 -S-CCl ₂ F	-NH ₂		Fp: 75-77° C

Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	R ³	Ar	physikalische Eigenschaften
-------------	----------------	------------------------------------	----------------	----	--------------------------------

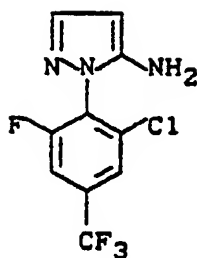
64	CH ₃	-SO ₂ -CCl ₂ F	-NH ₂		Fp: 73-77° C
65	CH ₃	-SCF ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂		Fp: 85-86° C
66	CH ₃	-SCF ₃	-NH-CH ₂ -C≡CH		Fp: 79-80° C
67	CH ₃	-SCF ₃	-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂		Fp: 138-139° C
68	CH ₃	-SCF ₃	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		Fp: 137° C
69	H	-SCCl ₂ F	-NH-CH ₂ -C≡CH		Fp: 69-73° C
70	H	-SCCl ₂ F	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂		¹ H-NMR: 7.78 (s)

Bsp. Nr.	R ¹	-S(O) _n -R ²	R ³	Ar	physikalisch Eigenschaften
-------------	----------------	------------------------------------	----------------	----	-------------------------------

5					
71	H	-SCF ₃	-NH-CH ₃		Fp: 80-81° C
10					
72	H	-SCCl ₂ F	-NH-CH ₃		Fp: 124-126° C
15					
73	H		-NH-CH ₃		Fp: 129-130° C
20					
74	H		-NH-CH ₃		Fp: 70° C
25					
75	H	-SO ₂ -CF ₃	-NH-CH ₃		Fp: 97-100° C
30					
76	H	-SO ₂ -CCl ₂ F	-NH-CH ₃		Fp: 104-108° C
35					
40					

*) Die ¹H-NMR-Spektren wurden in Deuteriochloroform (CDCl₃) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung als δ-Wert in ppm.

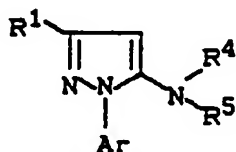
Herstellung der Ausgangsverbindungen:

Beispiel II-1:

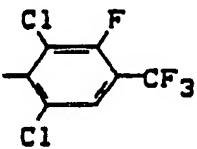
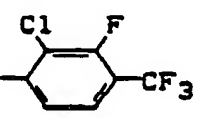
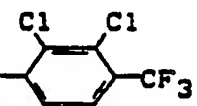
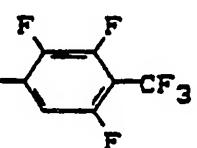
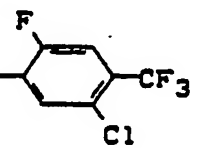
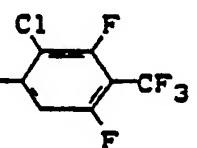
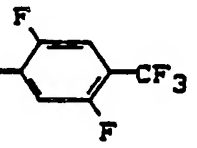
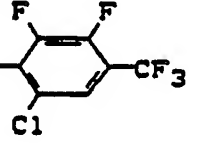
250 g (0,71 Mol) 5-Amino-4-ethoxycarbonyl-1-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol werden in 650 ml 50-%iger wässriger Schwefelsäure 2 Stunden auf 120 °C erhitzt, wobei flüchtige Bestandteile abdestillieren. Man erhitzt für weitere 5 Stunden auf 115 °C bis 120 °C, kühlt dann ab, gibt 3 l Eiswasser zu, stellt mit wässriger Natronlauge auf pH 8 bis 9 ein, filtriert den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 50 °C im Vakuum.

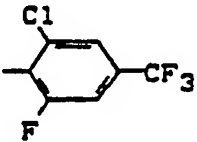
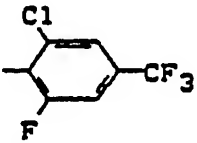
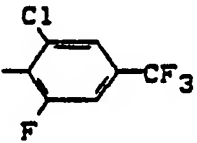
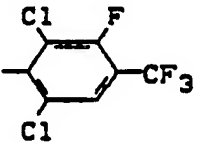
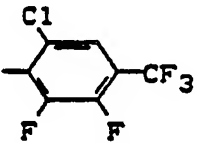
Man erhält 163 g (82 % der Theorie) an 5-Amino-1-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 87-90 °C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden 1-Arylpyrazole der allgemeinen Formel (II):

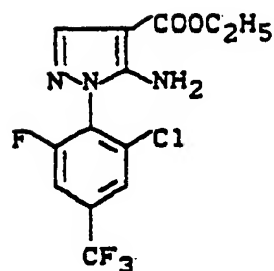


(II)

Bsp. Nr.	R ¹	-N $\begin{smallmatrix} \text{R}^4 \\ \text{R}^5 \end{smallmatrix}$	Ar	Schmelzpunkt /°C
5 II-2	H	-NH ₂		69-79
10 II-3	H	-NH ₂		112-114
15 II-4	H	-NH ₂		139-140
20 II-5	H	-NH ₂		116-117
25 II-6	H	-NH ₂		62-64
30 II-7	H	-NH ₂		93-97
35 II-8	H	-NH ₂		95-97
40 II-9	H	-NH ₂		85-89
45				
50				
55				

Bsp. Nr.	R ¹	-N $\begin{pmatrix} R^4 \\ R^5 \end{pmatrix}$	Ar	Schmelzpunkt /°C Brechungs- index
II-10	CH ₃	-NH ₂		61-62
II-11	CH ₃	-NH-C ₂ H ₅		n _D ²⁰ : 1,5255
II-12	CH ₃	-NH(C ₂ H ₅) ₂		n _D ²⁰ : 1,5016
II-13	CH ₃	-NH ₂		n _D ²⁰ : 1,5122
II-14	CH ₃	-NH ₂		¹ H-NMR*) 2,23; 7,59

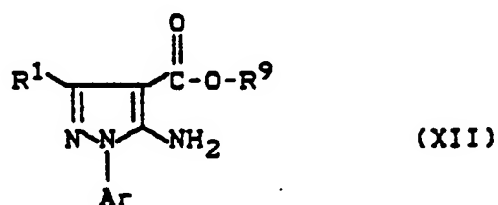
*) Die ¹H-NMR-Spektren wurden in Deuteriochloroform (CDCl₃) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung als δ-Wert in ppm.

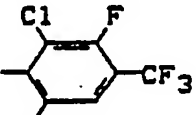
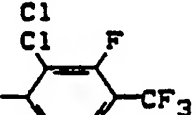
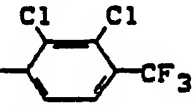
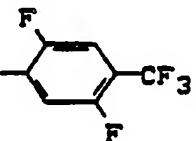
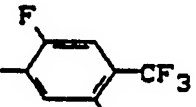
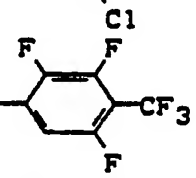
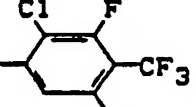
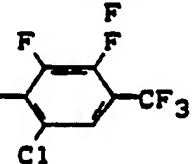
Beispiel XII-1:

200 g (0,88 Mol) 2-Chlor-6-fluor-4-trifluormethylphenylhydrazin und 151 g (0,88 Mol) Ethoxymethylencyanessigsäureethylester in 400 ml Ethanol werden 30 Stunden auf Rückflußtemperatur erwärmt, dann auf ca. die Hälfte des Volumens eingeeengt, abgekühlt, der so erhaltene Niederschlag abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und getrocknet.

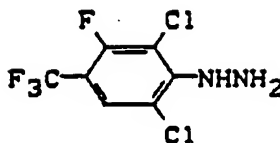
Man erhält 250 g (81 % der Theorie) an 5-Amino-1-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol-4-yl-carbonsäureethylester vom Schmelzpunkt 147-149° C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden 1-Arylpyrazol-4-carbonsäureester der allgemeinen Formel (XII):



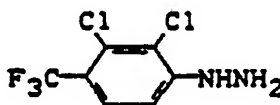
Bsp. Nr.	R ¹	R ⁹	Ar	physikalische Eigenschaften
5 XII-2	H	C ₂ H ₅		Fp: 70-74° C
10 XII-3	H	C ₂ H ₅		Fp: 119-126° C
15 XII-4	H	C ₂ H ₅		Fp: 174-175° C
20 XII-5	H	C ₂ H ₅		Fp: 132-133° C
25 XII-6	H	C ₂ H ₅		Fp: 139° C
30 XII-7	H	C ₂ H ₅		¹ H-NMR*): 7,87
35 XII-8	H	C ₂ H ₅		Fp: 171-175° C
40 XII-9	H	C ₂ H ₅		Fp: 88° C

*) Die ¹H-NMR-Spektren wurden in Deuteriochloroform (CDCl₃) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung als δ-Wert in ppm.

Beispiel X-1:

In 1000 ml Ethanol werden 470 g (1,87 Mol) 3,5-Dichlor-2,4-difluor-benzotrifluorid vorgelegt und 142 g (2,84 Mol) Hydrazinhydrat zudosiert und anschließend für 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand in 1000 ml kaltes Wasser eingerührt. Nach 30 Minuten wird abgesaugt und das Festprodukt im Umluftschrank getrocknet.

Man erhält 445 g (90 % der Theorie) 2,6-Dichlor-3-fluor-4-trifluormethyl-phenylhydrazin mit einem Schmelzpunkt von 50 bis 51 °C.

Beispiel X-2:

Es werden 100 g (0,4 Mol) 2,3,4-Trichlorbenzotrifluorid vorgelegt, 200 ml Pyridin und anschließend 100 g (2,0 Mol) Hydrazinhydrat zugefügt und dann 12 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Danach wird das Pyridin zu 90 % abdestilliert und der verbleibende Rückstand in 250 ml Wasser eingerührt. Das kristalline Produkt wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 78 g (80 % der Theorie) 2,3-Dichlor-4-trifluormethyl-phenylhydrazin mit einem Schmelzpunkt von 79 bis 80 °C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Arylhydrazine der Formel (X):

Ar - NH - NH₂

(X)

5	Bsp. Nr.	Ar	Schmelzpunkt /°C
10	X-3		72-83
15	X-4		60-61
20	X-5		102-103
25	X-6		60-62
30	X-7		69-70

35

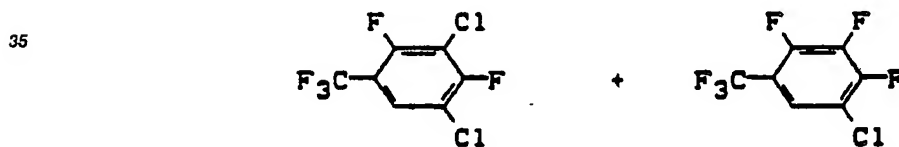
40

45

50

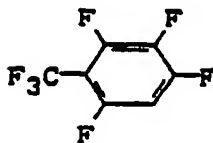
55

Bsp. Nr.	Ar	Schmelzpunkt /°C
5 X-8		80
10 X-9		82-84
15 X-10		41
20 X-11		69-70

Beispiel IX-1/IX-2:

40 Zu 800 g (13,8 Mol) Kaliumfluorid in 1800 ml trockenem Tetramethylensulfon gibt man 900 g (3,17 Mol) 2,3,4,5-Tetrachlorbenzotrifluorid (vgl. z.B. EP 150 587) und erhitzt 10 Stunden auf 200 °C. Zur Aufarbeitung wird im Vakuum eingeeengt und destilliert.

Man erhält zunächst 50 g (6,8 % der Theorie) an 2,3,4-Trifluor-5-chlor-benzotrifluorid vom Siedepunkt (Kp) 31-38 °C bei 10 mbar und vom Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4130$ und als 2.Fraktion 490 g (61,6 % der Theorie) an 2,4-Difluor-3,5-dichlorbenzotrifluorid vom Siedepunkt 57-59 °C bei 10 mbar und vom Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4510$.

Beispiel IX-3:

252,5 g (1 Mol) 3-Chlor-2,4,5,6-tetrafluorobenzotrifluorid (vergl. z.B. Zh. obshch. Khim. 37, 1686-1687 [1967] und 86 g (1,05 Mol) Natriumacetat in 1000 ml Eisessig werden in Gegenwart von 10 g Palladium auf Aktivkohle (5%ig) bei einem Wasserstoffdruck von 30 bis 50 bar und 120 °C bis zur Druckkonstanz hydriert. Zur Aufarbeitung filtriert man aus der erkalteten Reaktionsmischung den Katalysator ab und destilliert den Rückstand.

Man erhält 210 g (96 % der Theorie) an 2,3,4,6-Tetrafluorobenzotrifluorid vom Siedepunkt 105-106 °C und vom Brechungsindex $n_D^{20} = 1,3770$.

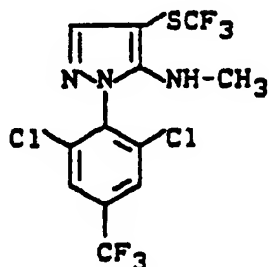
In entsprechender Weise erhält man die folgenden Arylhalogenide der formel (IX):



Bsp. Nr.	Ar	Hal ⁴	Siedepunkt / mbar Brechungsindex n_D^{20}
IX-4		F	Kp: 145° C / 760 $n_D^{20} = 1,4170$
IX-5		F	Kp: 37° C / 16 $n_D^{20} = 1,4268$
IX-6		F	Kp: 104° C / 760 $n_D^{20} = 1,3862$
IX-7		F	Kp: 130-140° C / 760 $n_D^{20} = 1,4250$

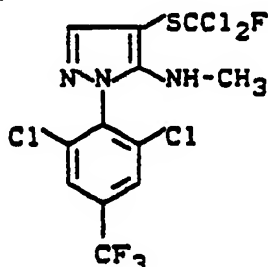
Anwendungsbeispiele:

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurden die nachstehend aufgeführten Verbindungen als Vergleichssubstanzen eingesetzt:



(A)

5-Methylamino-4-trifluormethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol



(B)

5-Methylamino-4-dichlorfluormethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol

(beide bekannt aus EP 201 852)

Beispiel ALT₁₀₀-Test für Dipteren

Testtiere: *Musca domestica*, resistent

Zahl der Testtiere: 25

Lösungsmittel: Aceton

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten geringeren Konzentrationen verdünnt.

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

Der Zustand der Testtiere wird laufend kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, welche für einen 100

%igen knock down-Effekt notwendig ist.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 5, 6, 14, 15, 16, 17, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 34, 35 und 36.

5

Beispiel B

10

LD₁₀₀-Test

Testtiere: *Blattella germanica*

Lösungsmittel: Aceton

15 2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge
20 Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man 10 Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

Der Zustand der Testtiere wird 3 Tage nach Ansetzen der Versuche kontrolliert. Bestimmt wird die Abtötung in %. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Testtiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Testtiere abgetötet wurden.

25 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 6, 8, 10, 11, 14, 15, 22, 23, 26, 27, 30, 31, 32, 33, 34 und 35.

30 Beispiel C

Aphis-Test (systemische Wirkung)

35

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das
40 Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit je 20 ml Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration werden Bohnenpflanzen (*Vicia faba*), die stark von der schwarzen Bohnenlaus (*Aphis fabae*) befallen sind, angegossen, so daß die Wirkstoffzubereitung in den Boden eindringt, ohne den Sproß zu benetzen. Der Wirkstoff wird von den Wurzeln aufgenommen und in den Sproß weitergeleitet.

45 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 15, 23, 28 und 29.

50

Beispiel D

55

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten

Testinsekt: *Phorbia antiqua*-Maden (im Boden)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

- 5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffes in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in Töpfe und läßt diese bei Raumtemperatur stehen.

- Nach 24 Stunden werden die Testtiere in den behandelten Boden gegeben und nach weiteren 2 bis 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der toten und lebenden Testinsekten in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100 %, wenn alle Testinsekten abgetötet worden sind, er ist 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 25, 28, 30, 31 und 34.

20

Beispiel E

25

Grenzkonzentrationstest / Bodeninsekten

Testtiere: *Diabrotica balteata* - Larven im Boden

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

- 30 Emulgator; 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration. Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffes in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entsprechend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit im Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,5 l Töpfe und läßt diese bei 20 ° C stehen.

- 35 Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 6 vorgekeimte Maiskörner gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffes durch Auszählen der toten und lebenden Testinsekten in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100 %, wenn alle Testinsekten abgetötet worden sind, er ist 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie in der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 28.

45

Beispiel F

50

Grenzkonzentrations-Test / Wurzelsystemische Wirkung

Testinsekt: *Phaedon cochleariae*-Larven

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

- 55 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Kohl (*Brassica oleracea*). Der Wirkstoff kann so von den Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden.

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 7 Tagen ausschließlich die Blätter mit den obengenannten Testtieren besetzt. Nach weiteren 2 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystemische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 100 %, wenn alle Testtiere abgetötet sind und 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 5, 8, 9, 11, 13, 19, 20, 26, 27, 28, 29, 31, 33, 34 und 38.

15

Beispiel G

20 Phaeton-Larven-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 8, 9, 15, 16, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 31, 32 und 43.

35

Beispiel H

40

Grenzkonzentrations-Test / Wurzelsystemische Wirkung

Testinsekt: *Myzus persicae*

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

45 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Kohl (*Brassica oleracea*). Der Wirkstoff kann so von den Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden.

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 7 Tagen ausschließlich die Blätter mit den obengenannten Testtieren besetzt. Nach weiteren 2 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystemische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 100 %, wenn alle Testtiere abgetötet sind und 0 %, wenn noch genau so viele

Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 8, 9, 14, 19, 27 und 28.

5

Beispiel I

10

Test mit *Lucilia cuprina* resistent-Larven

Emulgator: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykoether

15 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Gemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

Etwa 20 *Lucilia cuprina* res.-Larven werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

20 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 2, 5, 8, 9, 11, 14, 16, 19, 21, 22, 23, 24, 26, 28, 29, 34 und 43.

25 Beispiel K

Test mit parasitierenden, adulten Stechfliegen (*Stomoxys calcitrans*)

30

Lösungsmittel: Cremophor

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man die betreffende aktive Substanz mit dem angegebenen Lösungsmittel im Verhältnis 1:2 und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

35 10 adulte Stechfliegen (*Stomoxys calcitrans*) werden in Petrischalen, die Sandwiches enthalten, die einen Tag vor Versuchsbeginn mit 1 ml der zu testenden Wirkstoffzubereitung durchtränkt wurden, gebracht. Nach 3 Stunden wird der Abtötungsgrad in Prozent bestimmt, wobei 100 % bedeuten, daß alle und 0 %, daß keine Fliegen abgetötet worden sind.

40 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 2, 26 und 34.

Beispiel L

45

Facefly - Test (*Musca autumnalis*)

50 Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykoether

Zur Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

55 10 adulte Faceflies (*Musca autumnalis*) werden in Petrischalen gebracht, die Filterpapierscheiben entsprechender Größe enthalten, die einen Tag vor Versuchsbeginn mit 1 ml der zu testenden Wirkstoffzubereitung durchtränkt wurden. Nach 3 Stunden wird der Abtötungsgrad in Prozent bestimmt, wobei 100%

bedeuten, daß alle und 0%, daß kein Fliegen abgetötet worden sind.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 2, 11, 26 und 34.

5

Beispiel: M

10

Zeckentest (Boophilus microplus)/Hemmung der Eiablage

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyether

15 Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

In der Wirkstoffzubereitung werden adulte, vollgesogene Zeckenweibchen der Arten Boophilus microplus (OP-resistenter Biarra Stamm) eine Minute lang getaucht. Nach dem Tauchen von je 10 weiblichen Exemplaren der verschiedenen Zeckenarten überführt man diese in Petrischalen, deren Boden mit einer entsprechend großen Filterscheibe belegt ist.

20 Nach 10 Tagen wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung bestimmt durch Ermittlung der Hemmung der Eiablage gegenüber unbehandelten Kontrollzecken. Die Wirkung drückt man in Prozent aus, wobei 100 % bedeutet, daß keine Eier mehr abgelegt wurden und 0 % besagt, daß die Zecken Eier in normaler Menge ablegen.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 2, 8, 9, 11, 14, 15, 16, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 42 und 43.

30 Beispiel :N

In vitro Nematodentest

35

Caenorhabditis elegans

40 10^{-4} g Wirkstoff werden in 1 ml Wasser oder 0,1 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst. Diese Lösung wird auf eine Replica-Platte gegeben. Dazu gibt man 2 ml einer E.coli-Suspension gegeben, zu der man vorher 10-20 weibliche Tiere oder Larven von Caenorhabditis elegans in 0,5 ml sterile M9 Pufferlösung gegeben hat. Die E.coli-Suspension wird hergestellt indem man 300 ml einer Übernachtskultur einer Uracil-bedürftigen E.coli-Stammes mit 1,8 l steriler M9 Pufferlösung versetzt.

45 Der Versuchsansatz wird 7 Tage bei 22°C inkubiert und danach ausgewertet. Es wurde bewertet, inwieweit der Wirkstoff die Vermehrung beeinträchtigt und die Konzentration angegeben bei der die Vermehrung verhindert wird.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele eine mindestens 95 %ige Hemmung der Vermehrung des Nematoden C.elegans.

50 - bei einer Konzentration von ≤ 100 µg/ml:

1, 5, 10, 13, 14, 15, 22, 23, 25, 28, 34, 38 und 42

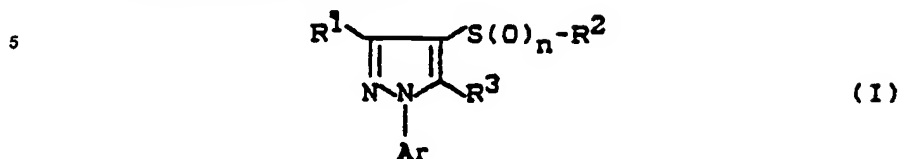
- bei einer Konzentration von ≤ 10 µg/ml:

2, 8, 9, 11, 12, 16, 17, 21, 24, 26, 29, 31, 33, 36, 37, 39 und 43.

55

Ansprüche

1) 1-Arylpyrazole der allgemeinen Formel



10

in welcher

R¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R² für Alkyl oder Halogenalkyl steht,

15 R³ für Wasserstoff, Halogen,
oder für einen Rest

20



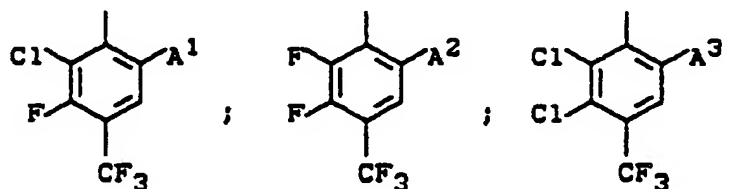
steht,

25 wobei

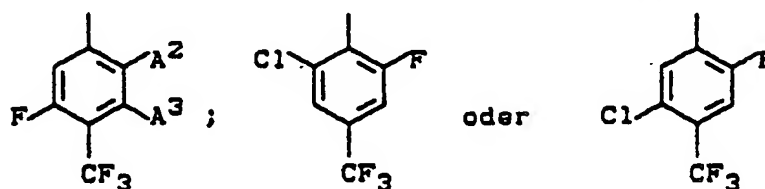
R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl stehen,

Ar für einen der Reste

30



35



40

steht, wobei

45 A¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

A² für Fluor oder Chlor steht und

A³ für Wasserstoff oder Fluor steht und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

mit Ausnahme der Verbindung 5-Amino-1-(2,5-difluor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-dichlorfluormethylthiopyrazol.

50

2) 1-Arylpyrazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1), wobei

R¹ für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

R² für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht,

55

R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder für einen Rest

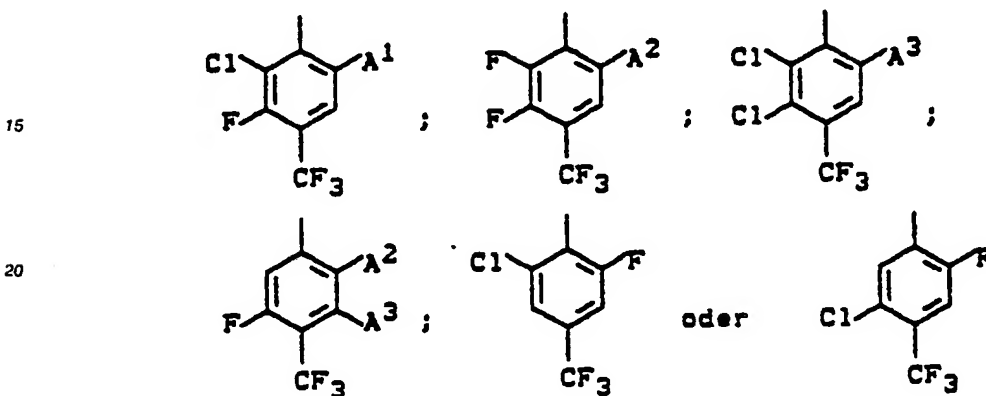


5

steht, wobei

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen stehen,

10 Ar für einen der Reste



steht, wobei

A¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

A² für Fluor oder Chlor steht und

30 A³ für Wasserstoff oder Fluor steht und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

mit Ausnahme der Verbindung 5-Amino-1-(2,5-difluor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-dichlorfluormethylthio-
 iopyrazol.

3) 1-Arylpyrazole der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1), in welcher

35 R¹ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R² für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s-oder t-Butyl, Chlormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Fluordichlormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Pentachlorethyl, Fluortetrachlorethyl, Difluortrichlorethyl, Trifluorchlorethyl, Tetrafluorchlorethyl, Heptafluorpropyl, Chlorethyl, Bromethyl, Chlorpropyl oder Brompropyl steht,

40 R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom oder für einen Rest



45

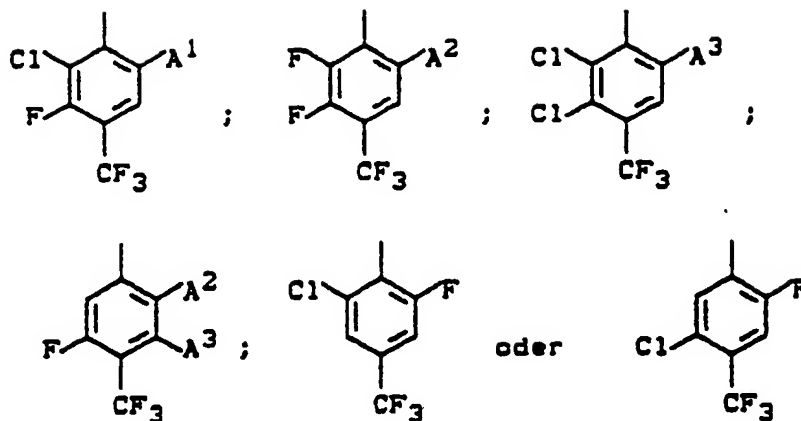
steht,

wobei

50 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s-oder t-Butyl, Allyl, n- oder i-Butenyl, Propargyl sowie n- oder i-Butinyl stehen,

Ar für einen der Reste

55



steht, wobei

A¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

A² für Fluor oder Chlor steht und

A³ für Wasserstoff oder Fluor steht und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

mit Ausnahme der Verbindung 5-Amino-1-(2,5-difluor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-dichlorfluormethylthiopyrazol.

4) 1-Arylpyrazole der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1), in welcher

R¹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

R² für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Dichlorfluormethyl oder Difluorchlormethyl steht,

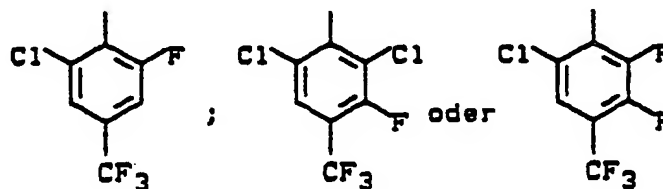
R³ für Wasserstoff, Chlor, Brom oder für einen Rest



steht,

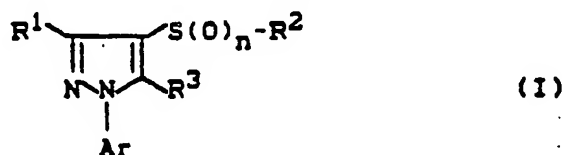
R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s-Butyl, Allyl, n- oder i-Butenyl, Propargyl sowie n- oder i-Butinyl stehen,

Ar für einen der Reste



steht und n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

5) Verfahren zur Herstellung von 1-Arylpyrazolen der allgemeinen Formel (I)



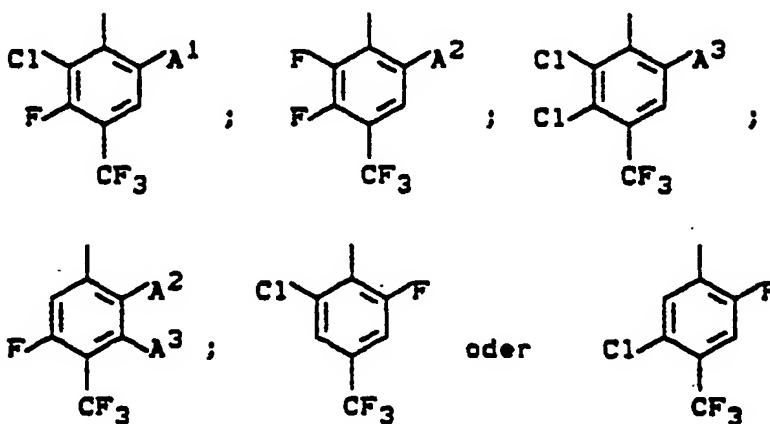
in welcher

R¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
 R² für Alkyl oder Halogenalkyl steht,
 R³ für Wasserstoff, Halogen,
 oder für einen Rest



steht,
 wobei

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl stehen,
 Ar für einen der Reste



steht, wobei

A¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

A² für Fluor oder Chlor steht und

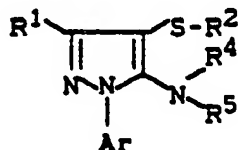
A³ für Wasserstoff oder Fluor steht und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

mit Ausnahme der Verbindung 5-Amino-1-(2,5-difluor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-dichlorfluormethylthiopyrazol,

dadurch gekennzeichnet, daß man

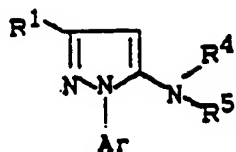
(a) zum Erhalt von 1-Arylpyrazolen der Formel (Ia),



(Ia)

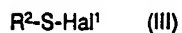
in welcher

R¹, R², R⁴, R⁵ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 4-unsubstituierte 1-Arylpyrazole der Formel (II),



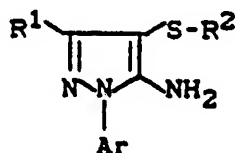
(II)

in welcher
 R¹, R⁴, R⁵ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Sulfenylhalogeniden der Formel (III),



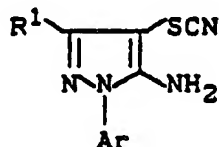
in welcher
 Hal¹ für Halogen steht und
 R² die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
 hilfsmittels umsetzt;

(b) oder daß man zum Erhalt von 1-Arylpyrazolen der Formel (Ib),



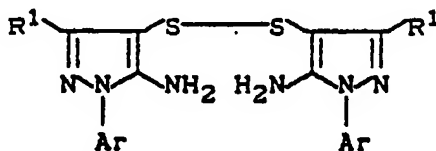
(Ib)

in welcher
 R¹, R² und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 (α) Thiocyanate der Formel (IV),



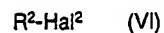
(IV)

in welcher
 R¹ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 oder
 (β) Disulfide der Formel (V),



(V)

in welcher
 R¹ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Halogeniden der Formel (VI),

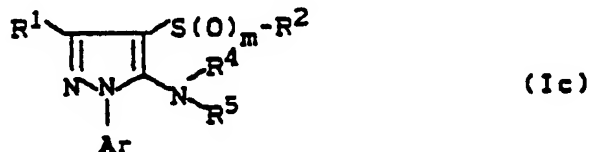


in welcher
 Hal² für Halogen steht und

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;

(c) oder daß man zum Erhalt von 1-Arylpyrazolen der Formel (Ic),

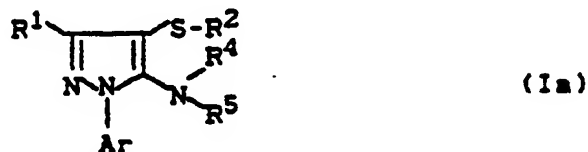


in welcher

R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben und

15 m für eine Zahl 1 oder 2 steht,

1-Arylpyrazole der Formel (Ia),

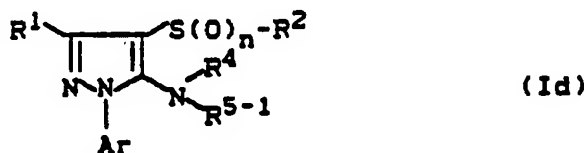


25 in welcher

R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem geeigneten Oxidationsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, umsetzt;

30 (d) oder daß man zum Erhalt von 1-Arylpyrazolen der Formel (Id),

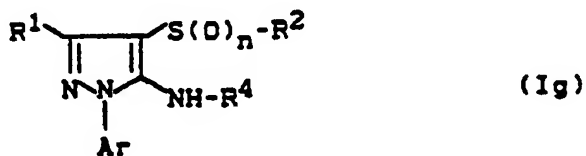


in welcher

40 R^1 , R^2 , R^4 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben und

R^{5-1} für Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl steht,

1-Arylpyrazole der Formel (Ig),



50 in welcher

R^1 , R^2 , R^4 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Alkylierungsmitteln der Formel (VII),

55 R^{5-1} -E (VII)

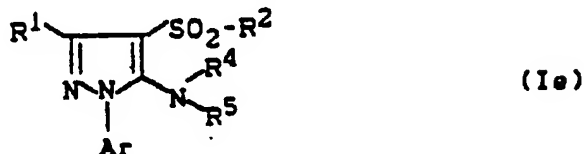
in welcher

R^{5-1} für Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl steht

und

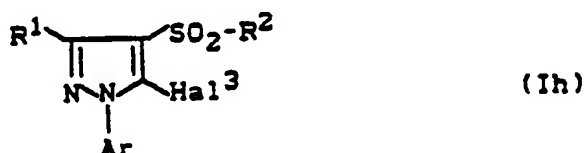
E für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
hilfsmittels umsetzt;

(e) oder daß man zum Erhalt von 1-Arylpyrazolen der Formel (Ie),



in welcher

R¹, R², R⁴, R⁵ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
1-Arylpyrazole der Formel (Ih),



in welcher

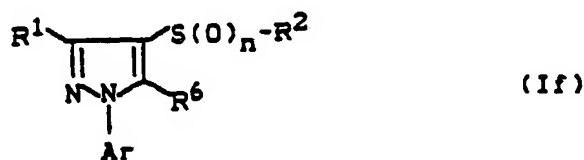
Hal³ für Halogen steht und
R¹, R² und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Aminen der Formel (VIII),



in welcher

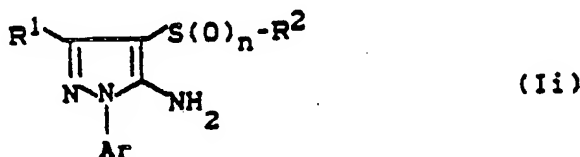
R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
hilfsmittels umsetzt;

(f) oder daß man zum Erhalt von 1-Arylpyrazolen der Formel (If),



in welcher

R¹, R², Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben und
R⁶ für Wasserstoff oder Halogen steht,
1-Arylpyrazole der Formel (Ii),



in welcher

R¹, R², Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit einem anorganischen oder organischen Nitrit, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels
und gegebenenfalls in Gegenwart einer Halogenwasserstoffsäure sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines

5 Verdünnungsmittels, umgesetzt.

6) Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 1-Arylpyrazol der Formel (I).

7) Insektizide, akarizide und nematizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 1-Arylpyrazol der Formel (I).

10 8) Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Nematoden, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Arylpyrazole der Formel (I) auf Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Nematoden und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

9) Verwendung von 1-Arylpyrazolen der Formel (I) zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Nematoden.

15 10) Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Arylpyrazole der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

20

25

30

35

40

45

50

55

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 88112290.7

Int. Cl.⁵: **C07D 231/44 , A01N 47/02 ,
C07D 231/18 , A01N 43/56**

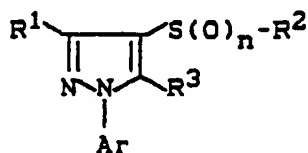
Anmeldetag: 29.07.88

Priorität: 10.08.87 DE 3726529
 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 15.02.89 Patentblatt 89/07
 Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE ES FR GB IT LI NL
 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
 Recherchenberichts: 21.03.90 Patentblatt 90/12
 Anmelder: **BAYER AG**
 D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)
 Erfinder: Gehring, Reinhold, Dr.
 Dasnöckel 49
 D-5600 Wuppertal 11(DE)
 Erfinder: Jensen-Korte, Uta, Dr.
 Geibelstrasse 9
 D-4000 Düsseldorf 1(DE)
 Erfinder: Schallner, Otto, Dr.
 Noldeweg 22
 D-4019 Monheim(DE)

Erfinder: Stetter, Jörg, Dr.
 Gellertweg 4
 D-5600 Wuppertal 1(DE)
 Erfinder: Wroblowsky, Heinz-Jürgen, Dr.
 Gladbacher Strasse 34
 D-4018 Langenfeld(DE)
 Erfinder: Marhold, Albrecht, Dr.
 Carl-Duisberg-Strasse 329
 D-5090 Leverkusen 1(DE)
 Erfinder: Becker, Benedikt, Dr.
 Metzkausener Strasse 14
 D-4020 Mettmann(DE)
 Erfinder: Behrenz, Wolfgang, Dr.
 Untergründemich 14
 D-5063 Overath(DE)
 Erfinder: Homeyer, Bernhard, Dr.
 Obere Strasse 28
 D-5090 Leverkusen 3(DE)
 Erfinder: Stendel, Wilhelm, Dr.
 In den Birken 55
 D-5600 Wuppertal 1(DE)
 Erfinder: Andrews, Dr.
 Gellertweg 2
 D-5600 Wuppertal 1(DE)

1-Arylpyrazole.

Es werden neue 1-Arylpyrazole der Formel (I)



(I)

EP 0 303 118 A3

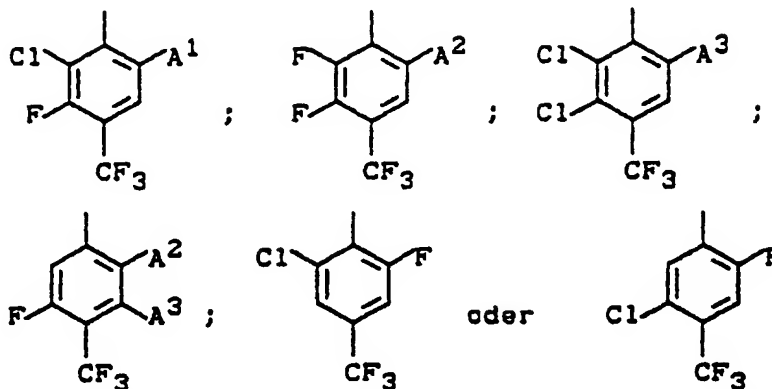
bereitgestellt, in welcher
 R¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
 R² für Alkyl oder Halogenalkyl steht,
 R³ für Wasserstoff, Halogen,
 oder für einen Rest



steht,

wobei

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl stehen,
Ar für einen der Reste



steht, wobei

A¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

A² für Fluor oder Chlor steht und

A³ für Wasserstoff oder Fluor steht und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

mit Ausnahme der Verbindung 5-Amino-1-(2,5-difluor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-dichlorfluormethylthio-pyrazol.

Die neuen Verbindungen der Formel (I) zeigen eine ausgezeichnete Wirksamkeit gegenüber Insekten und/oder Nematoden und können als Wirkstoff in Schädlingsbekämpfungsmitteln eingesetzt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 2290

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	EP-A-0 216 102 (BAYER AG) * Seiten 1-7, 28-36 *	1-10	C 07 D 231/44 A 01 N 47/02
D, A	EP-A-0 201 852 (BAYER AG) ---	1-4	C 07 D 231/18 A 01 N 43/56
P, X	EP-A-0 260 521 (BAYER AG) * Seite 4, Zeilen 15-47 *	6-10	
P, X	EP-A-0 235 628 (BAYER AG) * Seiten 2-16 *	1-10	
P, X	EP-A-0 234 119 (MAY & BAKER LTD) * Seiten 2-4 *	1-4	
P, A	EP-A-0 231 510 (BAYER AG) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 07 D 231/00 A 01 N 47/00 A 01 N 43/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-12-1989	Prüfer DE BUYSER I.A.F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			